

PRÄPARATIVE UND STRUKTURCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN AN QUECKSILBER (I) -
SCHWEFEL - VERBINDUNGEN

von
Wolfgang Rölz
aus
Schönberg

PRÄPARATIVE UND STRUKTURCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN QUECKSILBER (I) - SCHWEFEL - VERBINDUNGEN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Wolfgang Rölz
aus
Schönberg

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der Universität
Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 24.06.1977

Vorsitzender der
Promotionskommission : Universitätsprofessor Dr. E. Schweizer

1. Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

2. Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. G. Thiele

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1975 bis April 1977 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. K. B r o d e r s e n

danke ich bestens für die Anregungen zur Bearbeitung dieses Themas und die großzügig gewährte Unterstützung.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Thiele und Herrn Dr. G. Liehr bedanke ich mich für die Arbeiten zur röntgenographischen Strukturuntersuchung.

Für wertvolle Anregungen und Diskussionen bedanke ich mich bei den Herren

Prof. Dr. D. Breitingen

Prof. Dr. J. Ellermann

Priv.-Doz. Dr. E. Vilsmaier

und allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548420_0006

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

A.	E I N L E I T U N G	1
1.	Problemstellung.....	1
2.	Literaturüberblick.....	2
2.1.	Die Quecksilber-Schwefel-Beziehung und das HSAB-Prinzip.....	2
2.2.	Die Verwendung des Quecksilbers einst und jetzt.....	5
2.3.	Quecksilber erweist sich als schwer einschätzbarer Gefahrenherd.....	7
2.4.	Die Pharmakologie und Toxikologie der Quecksilberverbindungen..	8
2.5.	Therapie von Quecksilber-Vergiftungen.....	10
2.6.	Neuere chemische Untersuchungen an Quecksilber-Schwefel- Verbindungen.....	11
3.	Übersicht über die Chemie der Quecksilber(I)-Verbindungen.....	13
3.1.	Folgerungen aus der Elektronenstruktur für die Metall- Metall-Bindung.....	13
3.2.	Folgerungen aus der Elektronenstruktur für die Stereochemie....	13
3.4.	Quecksilber(I)-Verbindungen.....	14
3.5.	Quecksilber(I)-Komplexverbindungen.....	16
3.5.1.	Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen.....	16
3.5.2.	Quecksilber(I)-Komplexe mit Sauerstoff als Donor-Atom.....	17
3.5.3.	Quecksilber(I)-Komplexe mit Schwefel als Donor-Atom.....	19
3.5.4.	Quecksilber(II)-Schwefel-Verbindungen.....	19
B.	A L L G E M E I N E R T E I L - E R G E B N I S S E	23
1.	Auswahl der Liganden zur Darstellung von Quecksilber(I)- Schwefel-Verbindungen.....	23

2.	Allgemeine Arbeitsweise bei der Untersuchung der Reaktionen mit Quecksilber(I)-Verbindungen.....	24
3.	Untersuchungen der Reaktionen von Quecksilber(I)-Salzen mit Thiophenderivaten.....	27
4.	Untersuchungen der Reaktionen von Quecksilber(I)-Salzen mit Monothioethern.....	29
4.1.	Reaktionen der offenkettigen aliphatischen Thioether.....	29
4.2.	Reaktionen der cyclischen aliphatischen Monothioether.....	29
4.3.	Reaktion des spirocyclischen Dithioethers 2.6-Dithiaspiroheptan (5).....	32
5.	Untersuchungen mit Liganden, bei denen die Donorfähigkeit des Schwefels durch Nachbarschaft zu einem mesomer ziehenden System verringert wurde.....	36
6.	Modifizierung der Donorfähigkeit des Schwefels durch Nachbarschaft elektronegativer Heteroatome.....	45
6.1.	Der Einfluß von Fluoratomen auf die Donorfähigkeit von Thioethern an Quecksilber(I)-Ionen.....	45
6.2.	Verringerung der Donorfähigkeit des Schwefels durch Sauerstoff-Nachbarstellung.....	49
6.3.	Untersuchung der Reaktionen von Liganden mit Quecksilber(I)-Salzen, deren Donorfähigkeit durch die Wechselwirkung zwischen Schwefelatomen beeinflusst ist.....	50
6.3.1.	Cyclische Thioether mit zwei oder drei Schwefelatomen im Ring....	51
6.3.2.	Offenkettige Thioether mit zwei Schwefelatomen.....	53
6.3.3.	Offenkettige polyfunktionelle Thioether mit drei oder vier Schwefelatomen im Neopentylgerüst.....	53

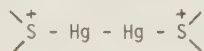
6.3.4.	Reaktionen der cyclischen Polythioether mit Quecksilber(I)-Salzen.....	55
6.3.5.	Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen am 1.3-Dithian-quecksilber(I)-dinitrat (<u>24a</u>).....	57
6.3.6.	Spektrometrische Untersuchungen einiger Quecksilber(I)-Verbindungen mit cyclischen Thioethern.....	62
6.3.7.	Reaktionen der aliphatischen offenkettigen Thioether mit Quecksilber(I)-Salzen.....	67
6.3.8.	Vergleich der Photoelektronenspektren der cyclischen und offenkettigen Thioether.....	68
6.3.9.	Präparative Ergebnisse der Umsetzungen polyfunktioneller Thioether mit Neopentylgerüst mit Quecksilber(I)-Salzen.....	76
6.3.10.	Schwingungsspektrometrische Untersuchungen der neopentylgerüsthaltigen Verbindungen.....	77
6.3.11.	Vergleich der UV-Spektren der Liganden, mit denen stabile Quecksilber(I)-Verbindungen erhalten wurden.....	85
7.	Untersuchung einiger Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen durch ESCA-Spektroskopie.....	90
C.	EXPERIMENTELLER TEIL	94
1.	Durchführung der Elementaranalysen.....	94
2.	Spektroskopische Messungen.....	94
3.	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	96
3.1.	Quecksilbersalze.....	96
3.2.	Darstellung der Schwefel-Liganden.....	97
3.3.	Darstellung von fluorierten Thioethern.....	99

3.4.	Darstellung der Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen.....	105
D.	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE ..	111
E.	LITERATURVERZEICHNIS	114

A. E I N L E I T U N G

1. Problemstellung

Quecksilber und seine Verbindungen sind wegen ihrer verbreiteten Verwendung häufig Ursache von Kontaminationen unseres Ökosystems. Immissionen dieses Schwermetallgiftes können zu schweren Störungen biologischer Vorgänge führen. Chemisch greift das Quecksilber vorzugsweise an den die Lebensvorgänge steuernden, meist schwefelhaltigen Proteinen an und blockiert die Funktionsfähigkeit von Enzymen. Dies beruht auf der hohen Affinität des Quecksilbers zum Schwefel, der dabei als Donator von Elektronenpaaren wirkt. Nachdem eine große Anzahl von Quecksilber(II)-Verbindungen bekannt und strukturell untersucht ist, sollte im Rahmen dieser Arbeit versucht werden, Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen zu erhalten, die das Bindungssystem



enthalten.

Dabei konnten die bisherigen Erfahrungen über die Koordinationsfähigkeit von Schwefel-Donor-Molekülen ^{1,2)} an Quecksilber(II)-Verbindungen unter Auswertung der Erkenntnisse über die Stabilität der Hg-Hg-Bindung gegenüber anderen Elektronenpaar-Donatoren ^{41,70)} als Ausgangsbasis für die geplanten Untersuchungen verwendet werden. Es war geplant, durch systematische Erprobung einer Reihe von Schwefel-Liganden-Typen den Stabilitätsbereich der Metall-Metall-Bindung im Quecksilber(I)-Ion gegenüber Schwefel-Donatoren abzugrenzen. Durch spektroskopische Untersuchungen sollten die möglichen neuen Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen charakterisiert werden.

Röntgenographische Strukturbestimmungen sollten, wenn möglich, die Konstitution der neuen Stoffe mit S-Hg-Hg-S-Bindungen aufklären.

2. Literaturüberblick

2.1. Die Quecksilber-Schwefel-Beziehung und das HSAB-Prinzip.

Für Alchemisten waren die Elemente Quecksilber und Schwefel die beiden "Extrempunkte der Eigenschaften eines Metalls und eines Nichtmetalls". Durch Mischung der "Charaktere" dieser Elemente glaubte man, neue Elemente mit den unterschiedlich abgestuften Eigenschaften metallisch und erzartig bilden zu können. Diese Anschauung aus vorwissenschaftlicher Zeit ist als ein Versuch zu sehen, systematische Zusammenhänge in der Chemie festzustellen und wurde als "Quecksilber-Schwefel-Beziehung" bezeichnet³¹⁾. Die modernen Arbeiten mit dem Ziel, neue Elemente zu finden oder zu bilden, haben sich aus dem Bereich der Chemie entfernt, denn die Bildung neuer Verbindungen und die Untersuchung ihrer Reaktionen ist das eigentliche Arbeitsfeld der Chemie geworden.

Ein ordnendes Prinzip systematischer Beziehungen in der heutigen Chemie zur Interpretation und Voraussage des Verhaltens von anorganischen und organischen Reaktionspartnern stellt das HSAB-Prinzip dar^{3,4)}. Die Reaktivität, die Selektivität und die Verbindungsbildung von Atomen, Ionen, organischen Molekülen und Radikalen können dadurch abgeschätzt werden, daß sie als "harte" oder "weiche" Lewis-Säuren oder Basen eingeordnet werden. Dabei bezeichnet man eine chemische Spezies als "hart", wenn sie einen vergleichsweise kleinen Atomradius und hohe effektive Kernladung besitzt, verbunden mit geringer Polarisierbarkeit; die gegen teiligen Eigenschaften bezeichnet man als "weich". Das HSAB-Prinzip wird nach Pearson⁴⁾ allgemein so formuliert: harte Basen assoziieren bevorzugt mit harten Säuren und weiche Basen mit weichen Säuren. Die Beschreibung von "hart" und "weich" beinhaltet bereits die Vorstellung, welcher Art die Bindungen sind. Die Wechselwirkung "hart-hart" wird

in erster Linie ionisch sein, da sie in der Anziehung relativ hochgeladener, wenig polarisierbarer kleiner Teilchen besteht. Die Bindung "weich-weich" wird vornehmlich kovalenter Natur sein.

"Weiche" Säuren stellen niedrig geladene Ionen dar, die meist über eine große Anzahl von d-Elektronen, oft über eine aufgefüllte d-Schale, verfügen und leicht polarisierbar sind ⁴⁾. Nach der π -Bindungstheorie von CHATT ⁵⁾ ist die Wechselwirkung "weiche" Säure - "weiche" Base im Fall der Quecksilber-Schwefel-Bindung folgendermaßen darstellbar: das freie Elektronenpaar des Schwefels bindet mit dem ds-Orbital oder sp-Orbital des Quecksilbers in einer σ -Donor-Bindung (Abb. 1a). Gleichzeitig können die polarisierbaren d-Elektronen des Quecksilbers ein leeres d-Orbital des Schwefels in einer π -Rückbindung besetzen (Abb. 1b).

Abb. 1a)

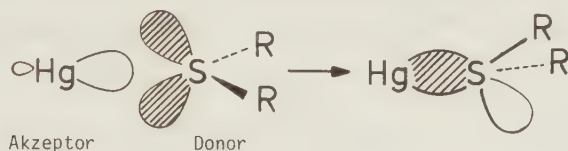
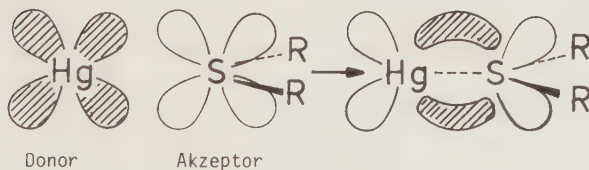


Abb. 1b)



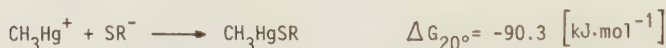
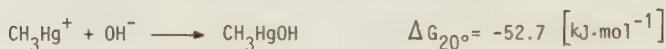
Damit ist gleichzeitig die Möglichkeit der Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen aufgezeigt: zusätzliche Elektronen einer niedrigen Ladung am Metallatom fließen in einer Rückbindung in besetzbare Orbitale am Ligand.

Quecksilber-Schwefel-Verbindungen, deren leichte Bildung schon frühzeitig bekannt war, sind ein besonders charakteristisches Beispiel der bevorzugten Verbindungsbildung zwischen "weichen" Säuren und

"weichen" Basen.

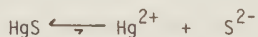
In den zahlreichen Darstellungen ⁴⁾, in denen "harte" und "weiche" Säuren klassifiziert werden, stehen für "weiche" Säuren Hg_2^{2+} , Hg_2^{2+} , und H_3CHg^+ und für "weiche" Basen HS^- , RS^- und R_2S als charakteristische Beispiele an erster Stelle. An die Besonderheit dieser "Quecksilber-Schwefel-Beziehung" soll nur durch folgende Beispiele erinnert werden:

1. Methylquecksilber, H_3CHg^+ , eine "weiche" Säure und H_3O^+ , eine "harte" Säure bilden beide stabile Verbindungen mit OH^- , einer "harten" Base, und S^{2-} , einer "weichen" Base. Die Gleichgewichtskonstanten der nachstehend aufgeführten Konkurrenzreaktionen zeigen nicht nur die bevorzugte Wechselwirkung des Quecksilbers mit Schwefel, sondern auch die deutliche Abstufung der Reaktivität, die aus der Anwendung des HSAB-Prinzips folgt ^{6,7)}.



bei 293 K und $\mu = 0.1$ (KCl); $\text{R} = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$.

2. Die extreme Lage des Gleichgewichts



mit dem außergewöhnlich geringen Löslichkeitsprodukt von $K_L = 10^{-51}$ ^{8,9)}.

3. In ähnlichen Größenordnungen liegen die Löslichkeitsprodukte der Verbindungen $\text{Hg}(\text{SR})_2$, der Quecksilbermercaptide. Diese Benennung der Alkylthiole erfolgte nach ihrer Eigenschaft "mercurium captans" ¹¹⁾, besonders leicht Verbindungen mit Quecksilber zu bilden.

2.2. Die Verwendung des Quecksilbers einst und jetzt

Die für den Chemiker durch das HSAB-Prinzip gut erklärbaren, auffallenden Eigenschaften von Quecksilber-Schwefelverbindungen haben in den letzten Jahrzehnten eine gesteigerte Bedeutung dadurch erlangt, daß das Element Quecksilber mit seinen Verbindungen, obwohl es weit am Ende der Häufigkeitsskala der Verbreitung aller Elemente steht, in unserer Zeit in gesteigertem Maße angewendet und "verbraucht" wird.

Ein kurzer historischer Überblick soll die gewandelten, aber stark ausgeweiteten Anwendungsmöglichkeiten des Quecksilbers verdeutlichen.

Von dem schweren, flüssigen Metall ging eine Faszination auf die Menschen aus, die sich mit Naturbetrachtung befaßten. Ihren einfachen Untersuchungsmethoden war es gut zugänglich. Gewonnen wurde es als Zinnober, rotes Quecksilbersulfid, in Kleinasien, in der Toscana und in Spanien bei Almaden, aus Vorkommen, die noch heute ausgebeutet werden. Durch Röstverfahren gewann man das Metall aus dem Erz; es wurde wieder mit Schwefel zur Reaktion gebracht, um das geschätzte zinnoberrote Farbpigment zu erhalten. Dieses Quecksilbersulfid wurde von Hippokrates als erste Metallverbindung in die Therapie eingeführt ¹²⁾. Die pharmakologische Wirkung des Quecksilbers und seiner Verbindungen war seitdem Bestandteil populären Medizinwissens und wurde viele Jahrhunderte nicht immer zum Nutzen des Menschen und manchmal auch nicht in bester Absicht angewendet. So zählten Quecksilberdampfbäder, Schmierkuren mit Salben aus Rindertalg und feinverteiltem Quecksilber und Puder aus reinem Quecksilber(II)-chlorid zum Schatz medizinischer Behandlungskunst ¹³⁾. Die angewandten Dosen waren so hoch, daß ein Heilerfolg kaum zu beobachten war. Die therapeutische Wirkung der Quecksilberverbindungen kann aber nicht in Abrede gestellt werden, da die modernen Pharmaka gegenwärtig die quecksilberhaltigen Präparate noch nicht ganz

aus ihrer Anwendung verdrängen konnten. So sind Quecksilber(I)-chlorid, Quecksilber(II)-chlorid, -oxid und -"amidochlorid" noch im Deutschen Arzneibuch aufgeführt und werden zur Desinfektion bei schlecht heilenden Geschwüren, bei parasitären und bakteriellen Hautinfektionen und zur Unterstützung der Luesbehandlung angeboten ¹⁴⁾. Die Anwendung der bisher anerkannten Quecksilberdiuretika erscheint aber nun nicht mehr gerechtfertigt ¹⁵⁾.

Während auf dem Sektor der Pharmazie ein deutlicher Rückgang in der Anwendung zu verzeichnen ist, steigt die Anwendung des Quecksilbers wegen seiner hervorstechenden Eigenschaften als flüssiges, oxidationsunempfindliches Metall; z.B. in der Vakuumindustrie, Fabrikation von Thermometern, Barometern, Quecksilber-Dampflampen, Zahnheilkunde. Es dient als Kontaktgeber elektrischer Ausrüstung, zur Definition von 1 Ohm (1.063 m Länge und 14.452 g Masse bei konstantem Durchmesser und 273 K) ¹⁶⁾. Der ehemals große Verbrauch von Quecksilberfulminat für Munitionsteile ist jedoch kaum noch nennenswert.

Die enorme Steigerung des Quecksilberbedarfs in den letzten Jahrzehnten von 1500 t im Jahr 1950, 2000 t 1955, 8200 t 1967 auf 10 000 t im Jahr 1970 ^{12,17)} erklärt sich aus der starken Zunahme der Anwendung des Quecksilbers in der Chlor-Alkali-Elektrolyse, als Saatbeizmittel und als Farbzusatz.

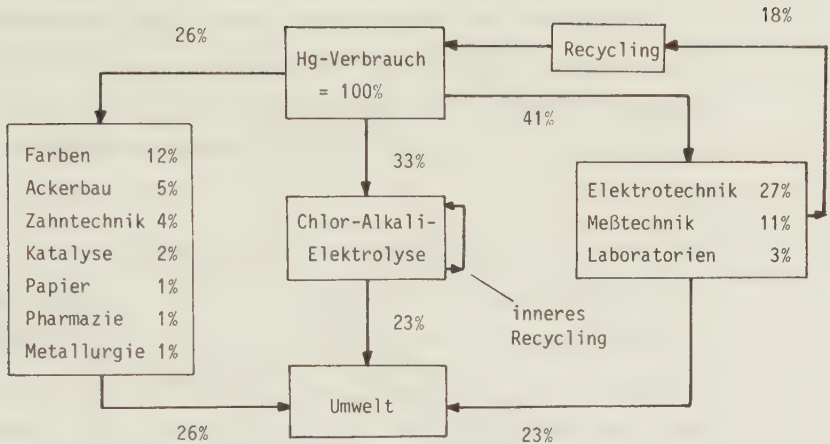


Abb. 2: Quecksilber-Kreislauf in den USA 1970 ¹²⁾

2.3. Quecksilber erweist sich als schwer einschätzbarer Gefahrenherd.

Durch aufsehenerregende Massenvergiftungen in Bevölkerungsteilen bestimmter Regionen vor 10 - 20 Jahren wurde die Gefährdung durch die Giftwirkung des Quecksilbers deutlich vor aller Augen geführt ¹²⁾. Um 1950 traten bei Fischern in der Minamata-Bay, Japan, neurologische Krankheitsbilder auf. Seevögel in dieser Gegend zeigten ähnliche Symptome einer Erkrankung, die man danach als Minamata-Krankheit bezeichnete. Während der Nachforschungen wurde hohe Quecksilber-Anreicherung in den Fischen dieser Bucht nachgewiesen. Verursacher war ein Betrieb, der seine quecksilberhaltigen Abwässer in die Bucht leitete.

Weitere tragische Fälle von Quecksilbervergiftungen großer Personenkreise ereigneten sich in Entwicklungsländern, als Saatgetreide, das zur Haltbarmachung mit Quecksilber-Fungiziden gebeizt war, entgegen seiner Bestimmung als Brotgetreide verwendet wurde ¹²⁾.

Die intensive Anwendung von quecksilberhaltigen Saatbeizmitteln führte in Schweden dazu, daß diese über längere Anwendungszeit hinweg ausgewaschen wurden und in die Gewässer gelangten. So wurde vom Schwedischen Gesundheitsministerium 1967 der Verkauf von Fisch aus über 40 Seen verboten, da sie einen zu hohen Gehalt an Methylquecksilber aufwiesen ¹⁸⁾.

2.4. Die Pharmakologie und Toxikologie der Quecksilberverbindungen

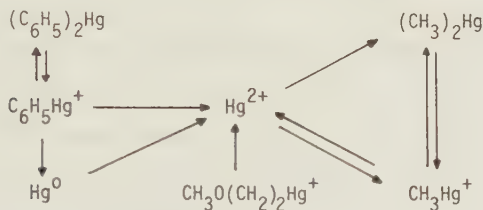
Erste Untersuchungen zur Verteilung von Quecksilber in Gewebeteilen unternahm A.STOCK ¹⁹⁾. Diese Ergebnisse werden noch heute zu Vergleichen herangezogen, wenn es darum geht zu entscheiden, welche Werte als normal oder überhöht anzusehen sind. Wegen der in 1.3. geschilderten Vorfälle ist ein verstärktes Interesse an der Toxikologie des Quecksilbers in den Forschungsberichten der Biochemie und Medizin nach 1960 zu erkennen. Erst seit dieser Zeit liegen umfassendere Untersuchungsergebnisse über Vergiftungssymptome, Pharmakologie, Toxikologie und Therapie vor.

Eine Grundtatsache, die bestimmend für alle Untersuchungen über die physiologischen Wirkungen von Quecksilber-Verbindungen ist, soll vorangestellt werden.

Es wurde beobachtet, daß metallisches Quecksilber in Gramm-Mengen verschluckt werden kann, ohne daß Symptome einer Quecksilbervergiftung auftraten. Das Einatmen von Quecksilberdämpfen aber führt bekanntlich zu schweren Schädigungen ²⁰⁾. Die Oxidation zum Quecksilber(II)-Ion ist der Grund für die Toxizität. Als Ort dieser "Giftungsreaktion" wurden die Erythrozyten im Blut erkannt ²¹⁾. Nicht nur Bodenbakterien, sondern auch Bakterien der Darmflora des Menschen vermögen Quecksilber der Oxidationsstufe +2 aerob, möglicherweise durch Methionin, in Methylquecksilber umzuwandeln ²²⁾. Methylquecksilber kann andererseits aerob

oder anaerob zu elementarem Quecksilber und Methan reduziert werden.

Bedeutungsvoll ist die Giftungsreaktion zu Methylquecksilber, da diese lipophile Verbindung wesentlich schneller als Quecksilber(II)-Ionen durch die Darmwand resorbiert und in cerebralen Flüssigkeiten akkumuliert wird. Bereits nachgewiesene Metabolisierungen des Quecksilbers macht folgendes Schema deutlich ¹²⁾:



Ein Hinweis für das Auftreten von Quecksilber(I)-Verbindungen wurde bei diesen Arbeiten nicht gefunden.

Untersuchungen über Verteilung und Ablagerung von Quecksilber in Organen, Geweben und Gewebsflüssigkeiten wurden in großem Umfang unternommen und übersichtlich zusammengestellt ^{23,24)}.

Zusammenfassend läßt sich darüber sagen, daß nach oraler Aufnahme von Quecksilberverbindungen diese hauptsächlich in der Niere fixiert werden. Unterschiedlich dazu ist die Verteilung von Alkylquecksilber-Verbindungen oder von elementarem Quecksilber, das dampfförmig aufgenommen wurde. Hierbei zeigt sich anfänglich eine um ein Vielfaches erhöhte Anreicherung des Quecksilbers in der Nervensubstanz des Gehirns im Vergleich zur Niere. Mit später einsetzender Elimination beobachtet man einen langsamen Abfall der Konzentration in der Nervensubstanz, dagegen jedoch eine deutliche Erhöhung der Konzentration in der Niere ²⁵⁾. Eine geringere Toxizität und schnellere Entgiftungsrate im Vergleich mit Alkylquecksilberverbindungen zeigen Quecksilberaryle ²⁶⁾.

Nachdem die Niere als der Schwerpunkt der Quecksilberfixierung identifiziert war, wurde auch die Wirkung der Quecksilberdiuretika, Hemmung der Natriumrückresorption an den proximalen Tubuli, verständlich. Histologische Untersuchungen zur Abnahme der proteingebundenen Sulfhydryl-Gruppen bei Quecksilber-Vergiftungen zeigten, daß die Quecksilber-Bindung in den Zellen des distalen Teils der Tubuli, den Henleschen Schleifen und in den nachfolgenden Sammelgefäßen erfolgt ²⁷⁾.

Verantwortlich für die Quecksilberbindung in diesen Gewebeteilen scheint eine Proteinfraction "Metallothionein" zu sein (10.000 - 11.000 D, ohne aromatische Aminosäuren, 1/4 - 1/3 aller Aminosäuren stellt Cystein). Es wird diskutiert, daß erst dann toxische Effekte auftreten, wenn die Bindungskapazität dieser Proteinfraction überschritten ist. Diese Tatsache könnte auch erklären, warum es möglich ist, während der Exposition chronischer Dosen Quecksilber-Mengen zu akkumulieren, die toxische Dosen vielfach übertreffen, ohne erkennbaren Schaden zu nehmen ²⁸⁾.

2.5. Therapie von Quecksilber-Vergiftungen

Sicher aus der Kenntnis der starken Bindung des Quecksilbers an Sulfide wurde versucht, aufgenommenes Quecksilber durch Aufnahme von Vitamin B₁, Cystein und Methionin schnell zu fixieren, bevor andere schwefelhaltige, lebenswichtige Enzyme geschädigt werden. Dadurch sollte eine rasche Elimination erreicht werden. Gute Erfolge bei akuten Quecksilbervergiftungen erzielte man erst mit 1.2-Dimercaptopropanol (BAL = British-Anti-Lewisit, Sulfactin^R) als vielseitigem Schwermetallantidot. Es gilt in der Anwendung als nicht problemlos ²⁹⁾. Heute setzt sich D-Penicillamin als Antidot wegen seiner besseren Verträglichkeit und vergleichbaren Wirksamkeit durch. Mit Quecksilber(II)-Verbindungen kann es, je nach pH-Wert, einfach oder zweifach koordinieren ^{30,31,32)}.

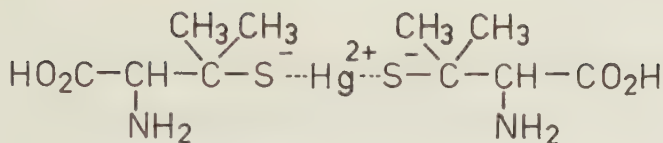


Abb. 3: Quecksilber(II)-dipenicillamin-Komplex

2.6. Neuere chemische Untersuchungen an Quecksilber-Schwefel-Verbindungen

In den Jahren nach 1970 griff auch die chemische Grundlagen-Forschung die Probleme der Bindung des Quecksilbers an physiologisch interessante Verbindungen auf und untersuchte Koordination und Bindungsstärke an Schwefeldonatoren enthaltenden Liganden.

Durch Röntgenstrukturuntersuchungen gelang es, Kenntnisse über die räumliche Verknüpfung von Quecksilber-Ionen an die Schwefel-Verbindungen im Festzustand zu erhalten ³⁴⁾.

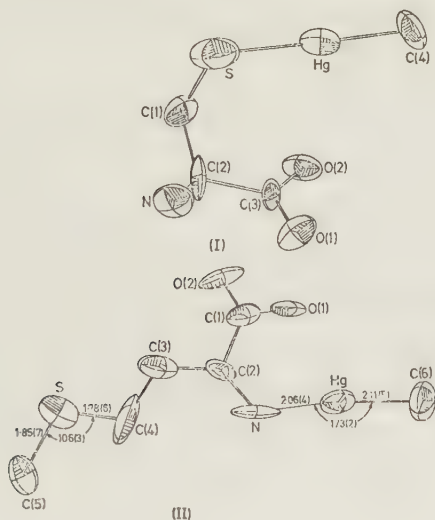


Abb. 4: I Struktur des Methyl-L-cysteinato-quecksilber(II)

II Struktur des Methyl-DL-methionin-quecksilber(II)

Durch ^1H -NMR-Untersuchungen war es möglich zu klären, inwieweit neben Schwefel, die in Biopolymeren überwiegend vorkommenden Carboxyl- und Aminogruppen sich an der Koordination am Quecksilberatom beteiligen. Bei diesen Untersuchungen fand man, daß Quecksilber in erster Linie am Schwefel koordiniert. Je nach Säuregrad der Lösung ist auch Koordination durch Sauerstoff- und Stickstoff-Atome erkennbar ^{35,36}). Diese Untersuchungen in Lösung kommen wohl der Realität im Organismus näher als röntgenographische Strukturermittlung an isolierten Kristallen, wenngleich auch hier nur monomere schwefelhaltige Proteinbestandteile wie Methionin und Cystein untersucht wurden.

Aus Gleichgewichtsmessungen wurden die Bindungsstärken des Quecksilbers als Hg^{2+} , CH_3Hg^+ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ an die Donoratome Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff ermittelt und daraus Aussagen über den Bindungscharakter gemacht. Danach stellt sich die Reihe der Stabilitäten der Quecksilber-Donor-Bindung folgendermaßen dar ³²⁾:



Wäre der Bindung zwischen Schwefel und Quecksilber nur kovalenter σ -Charakter zuzuschreiben, sollte wegen des Elektronenzugs der Phenylgruppe die Reihenfolge der Bindungsstärke an Schwefel $\emptyset\text{-Hg} > \text{CH}_3\text{Hg}$ sein. Die oben angegebene Reihenfolge kann durch Rückbindung der Elektronen der $d\pi$ -Orbitale der Organoquecksilberverbindung in besetzbare Orbitale des Schwefels erklärt werden. Im Gegensatz dazu begründet sich die Reihenfolge $\emptyset\text{-Hg} > \text{CH}_3\text{Hg}$ für die Bindung des Stickstoffs an Quecksilber auf den σ -kovalenten Charakter der Bindung.

3. Übersicht über die Chemie der Quecksilber(I)-Verbindungen

Das Quecksilber(I)-Ion ist schon lange als Beispiel einer homonuklearen Metall-Metall-Bindung bekannt. Die zweikernige Natur ließ sich durch verschiedene Methoden nachweisen ⁴⁰⁾. Verglichen mit seinen wenig untersuchten Homologen $^{+}\text{Zn-Zn}^{+}$ und $^{+}\text{Cd-Cd}^{+}$ findet man über Quecksilber(I)-Verbindungen umfangreiche Untersuchungsergebnisse ^{41,42,43)}.

3.1. Folgerungen aus der Elektronenstruktur für die Metall-Metall-Bindung

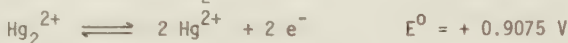
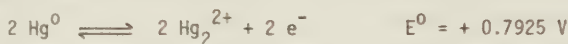
Das Quecksilber(I)-Ion enthält zwei Metallatome der Elektronenkonfiguration $5d^{10}6s^1$. Durch kovalente Bindung gewinnt das Ion die Konfiguration des Quecksilber(0) $5d^{10}6s^2$. Die hohe Elektronenaffinität zur Gewinnung der sehr stabilen $6s^2$ -Konfiguration macht die Bildungstendenz zur Metall-Metall-Bindung verständlich. Ein Indiz dafür ist auch das hohe Ionisierungspotential von Hg ($6s^2 \rightarrow 6p^1$) 6,11 eV ⁴⁴⁾. Außerdem bedeutet in der 3. Reihe der Übergangsmetalle, wegen des großen Energieabstandes $6s \rightarrow 6p$, das Erreichen einer gefüllten $6s^2$ -Schale, schon erhöhte Stabilität.

3.2 Folgerungen aus der Elektronenstruktur für die Stereochemie

Wegen des großen Energieabstandes zwischen $6s \rightarrow 6p$ ist eine hohe Anregungsenergie nötig um p-Orbitale an der Hybridisierung zu beteiligen ⁴⁵⁾. Daher ist die ds-Hybridisierung unter Bindung von zwei Liganden mit einem Winkel von 180° in vielen Quecksilber(I)- und -(II)-Verbindungen verwirklicht.

3.3. Das Gleichgewicht zwischen den Oxidationsstufen Hg(0), -(I), -(II)

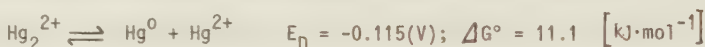
Durch folgende Redoxvorgänge stehen die Oxidationsstufen miteinander im Gleichgewicht ⁴²⁾:



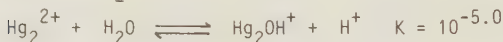
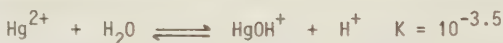
Daraus wird für die Reaktion errechnet:



Aus diesen Potentialen sind das Disproportionierungspotential E_D und die Enthalpie der Disproportionierungsreaktion zu ermitteln.



Der Vergleich der Hydrolysenkonstanten der beiden Ionen zeigt den Einfluß des pH-Wertes auf die Lage des Disproportionierungsgleichgewichtes ⁴⁶⁾:



Im neutralen und alkalischen pH-Bereich wird die Aktivität des Quecksilber(II)-Ions, der härteren Säure im Sinne des HSAB-Prinzips, durch die Wechselwirkung mit der harten Base OH^- stärker herabgesetzt als die des Quecksilber(I)-Ions und dadurch das Gleichgewicht in Richtung Disproportionierung verschoben. Die Darstellung von Quecksilber(I)-Verbindungen wird durch die Anwesenheit von elementarem Quecksilber oder durch ihre Schwerlöslichkeit begünstigt ⁴⁷⁾.

3.4. Quecksilber(I)-Verbindungen

Folgende Tabelle soll einen Überblick über die Quecksilber(I)-Verbindungen und ihre charakteristischen Eigenschaften, soweit bekannt, geben.

Tabelle 1:

	Hg-Hg- Abstand in pm	$\nu_{\text{Hg-Hg}}$ in cm^{-1}	Löslichkeit	Referenz
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	260,8 $\pm$ 0,3	181	gut lösl. in H_2O , ROH	48,49
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	250 $\pm$ 1	182	gut lösl. in H_2O , ROH	50,49
$\text{Hg}_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	249,8 $\pm$ 0,3	182	gut lösl. in H_2O , ROH	51,52
Hg_2F_2	250,7	185	hydrolysiert in H_2O	53,54
Hg_2Cl_2	252,6	167	unlöslich	53,54
Hg_2Br_2	249	134	unlöslich	53,54
Hg_2I_2	270	113	unlöslich	53,54
$\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2$	250,7 $\pm$ 0,6	108,183	unlöslich	55,56
Hg_2SO_4	250,0 $\pm$ 0,3	142,193	unlöslich	57,56
Hg_2SeO_4	251 $\pm$ 1	183	unlöslich	57,56
$(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$	253,5 $\pm$ 0,3		unlöslich	58
$\text{Hg}_2(\text{OOCCH}_3)_2$		166	unlöslich in H_2O , sehr wenig lösl. in Essigsäure	56,62
$\text{Hg}_2(\text{OOCCH}_3)_2$		113,168	wenig lösl. in H_2O , Benzol, gut lösl. in ROH	56,60
$\text{Hg}_2(\text{OOCCHCl}_2)_2$		116	sehr wenig lösl. in H_2O , ROH, Benzol	56,
$\text{Hg}_2(\text{OOCCH}_2\text{Cl})_2$		119,126	sehr wenig lösl. in H_2O , ROH, Benzol	56,
$\text{Hg}_2(\text{OOCCH}_3)_2$	250,5 $\pm$ 0,3		löslich in H_2O , ROH, wenig lösl. in Benzol	61,
Hg_2 -phthalat	251,8 $\pm$ 0,4	122	unlöslich in H_2O , ROH	56,63

Diese Aufstellung zeigt, daß Quecksilber(I)-verbindungen nur dann in Wasser löslich sind, wenn sie das Komplex-Anion $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$ enthalten.

Quecksilber(I) bildet unlösliche Verbindungen mit Sauerstoff-Donatoren, wenn deren Konzentration größer als die des Wassers ist, oder diese die beiden

koordinierten Wassermoleküle vom Metallion abdrängen ⁶⁴⁾. Ob dies auch bei den löslichen Komplexen mit den Polyphosphaten $P_2O_7^{4-}$ und $P_3O_{10}^{5-}$ zutrifft, konnte nicht nachgewiesen werden ⁶⁵⁾.

3.5. Quecksilber(I)-Komplexverbindungen

3.5.1. Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen

Viele Stickstoffverbindungen reagieren mit Quecksilber(I)-Ionen unter Disproportionierung. Wenn aber die Donorfähigkeit des freien Elektronenpaars am Stickstoff geeignet eingestellt ist, findet man eine Anzahl Quecksilber(I)-Verbindungen, bei denen ein vierbindiger Stickstoff im Ligand am Metallatom koordiniert ist. Wird durch stark elektronenziehende Gruppen am Stickstoff die NH-Acidität erhöht, so gelingt die Darstellung von Quecksilber(I)-Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff ^{66,67,68)}.

Quecksilber(I)-Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff

Bedingung der Bildung einer solchen Quecksilber(I)-Verbindung ist die Koordination eines N-H-aciden Liganden. Als obere Grenze der Acidität ermittelte MENNE ^{68,69)} einen pK-Wert der Stickstoffverbindung von ca. 4.5.

Erste dargestellte Verbindungen dieses Typs waren acetylierte Hydrazide mit polymerer Struktur ⁶⁶⁾:

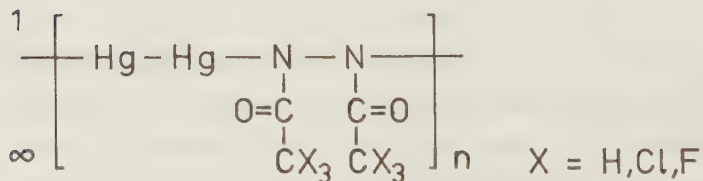


Abb. 5: Quecksilber(I)-diacetylhydrazid

Quecksilber(I)-Verbindungen mit vierbindigem Stickstoff 70-73)

In diesen Verbindungen zeigt das Quecksilber(I)-Ion eine nicht lineare Koordination der Liganden, neben schwächeren, senkrecht zur Bindungsrichtung verlaufenden Koordinationen der die positive Ladung kompensierenden Anionen. Auch hier wurde versucht, anhand der Basenstärke eine Grenze zu ziehen, wann eine Reaktion mit Quecksilber(I)-Ionen unter Disproportionierung verläuft oder ein stabiler Quecksilber(I)-Komplex gebildet wird ^{68,74)}.

KEPERT und TAYLOR vermuteten den Übergang im Bereich von pK_a 3.35 und 5.21. MENNE ermittelte eine obere Grenze des pK_a -Werts bei 5 - 6 ⁶⁹⁾. Der Vergleich der Basenstärken scheint nicht das geeignete Kriterium zu sein, denn dieser Parameter wird bestimmt durch die Reaktion mit der "harten" Säure H_3O^+ und nicht mit der "weichen" Säure Hg_2^{2+} . Als Gegenbeispiel kann die Darstellung einer Quecksilber(I)-Verbindung mit 4-Aminopyridin mit einem pK_a -Wert von 9.17 angeführt werden ⁶⁸⁾. Die große Anzahl der Elektronenmangel-Heterozyklen ⁷⁰⁻⁷⁴⁾ unter den dargestellten Quecksilber(I)-Verbindungen weist auf die Rückbindungsfähigkeit des Liganden als einen wichtigen Faktor für die Stabilität von Quecksilber(I)-Verbindungen hin.

3.5.2. Quecksilber(I)-Komplexe mit Sauerstoff als Donor-Atom

In den Komplex-Liganden befindet sich das Sauerstoffatom stets in nächster Nähe eines weiteren Heteroatoms, was den Schluß nahelegt, daß dieses zweite Heteroatom die Donorfähigkeit entscheidend beeinflusst. Nach den bisherigen Ergebnissen wird die bei den stickstoffhaltigen Komplex-Liganden gezeigte, nur annähernd lineare

Koordination am Quecksilber(I)-Ion bei Koordination über das Sauerstoffatom organischer Liganden seltener angetroffen. Häufiger beobachtet man mehrfache Koordination. In Analogie zu den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polythioethern wurden auch mit den Sauerstoffanaloga Quecksilber(I)-Verbindungen erhalten und untersucht (59,75).

Tabelle 2: Quecksilber(I)-Sauerstoff-Komplexe

	Hg-Hg-Abstand (in pm)	Referenz
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot [\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$	- -	76
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot [\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_6$	252.2 ± 0.2	37, 76
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_4$	252.3 ± 0.3	77
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot [(\text{O}-\text{S}(\text{CH}_3)_2)]_4$	- -	76
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array}$	- -	75

3.5.3. Quecksilber(I)-Komplexe mit Schwefel als Donor-Atom

Nur selten werden Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen in der Literatur erwähnt. In einem Fall soll die Darstellung von Quecksilber(I)-sulfid Hg_2S über ein Jahr gedauert haben ¹⁸¹). Im anderen Fall handelt es sich offenbar um einen Übertragungsfehler (mercuric - mercurous) ^{76,78}). Gezielte und nachprüfbare Untersuchungen beschreiben die Disproportionierung als typische Reaktion von Quecksilber(I)-Verbindungen mit Sulfid, Alkylthiolen und Dialkylsulfiden ⁷⁹). POTTS und ALLRED ⁷⁶) stellten fest, daß Triphenylphosphinsulfid, $\text{S}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit Quecksilber(I)-dinitrat unter Disproportionierung reagiert und behaupteten, Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen wären nicht darstellbar.

3.5.4. Quecksilber(II)-Schwefel-Verbindungen

Über diese Gruppe von Verbindungen liegen umfangreiche strukturelle und spektroskopische Untersuchungsergebnisse vor. Zu Vergleichszwecken mit möglichen Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen sollen Koordinationsverhältnisse, Bindungsabstände und Bindungswinkel zusammenfassend an wenigen Beispielen in Tabelle 3 auf der folgenden Seite dargestellt werden.

Tabelle 3: Koordination, Abstände und Bindungswinkel in Quecksilber(II)-Schwefel-Verbindungen

Koordination an Hg	Hg-S-Abstand (in pm)	Bindungswinkel	Referenz
α -HgS Cinnabar (hexagonal)	236	S-Hg-S = 172° Hg-S-Hg = 105°	80,81,82
β -HgS Metacinnabarit (Zinkblende-Typ)	244, 245, 256	S-Hg-S = 109, 116, 132°	59
$[\text{Hg}(\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$	241	S-Hg-S = 138° Cl-Hg-S = 110°	90
β -HgS	253	104°, 110°	83,84
$\text{Hg}(\text{SCH}_3)_2$	236 326	S-Hg-S = 180°	85
$\text{Hg}(\text{SC}(\text{CH}_3)_3)_2$	259 266	S-Hg-S = 87, 90, 112° Hg-S-Hg = 90, 93°	86
$\text{HgCl}_2 \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{S} \end{array} \right]_2$	Hg-S: 254 Hg-Cl: 243	S-Hg-S = 115° Cl-Hg-Cl' = 114° S-Hg-Cl = 113, 103°	87
$\text{HgCl}_2 \left[\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array} \right]$	Hg-S: 261 Hg-Cl: 244	S-Hg-S' = 113° Cl-Hg-Cl' = 117° S-Hg-Cl = 106, 107°	88

Zusätzlich zu diesen eher einfach strukturierten Verbindungen sind auch noch die Untersuchungen über die Additionsverbindungen des Methylquecksilbers und des Quecksilber(II)-Ions mit Molekülen von biologischer Wichtigkeit zu erwähnen ⁸⁹⁾. Dazu zählen vor allem die Komplexe mit

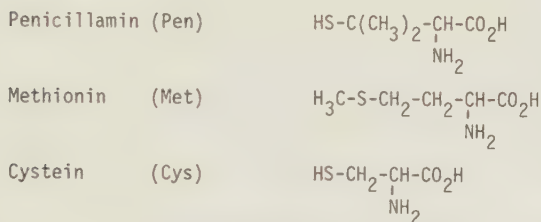


Tabelle 4: Koordination des Quecksilbers in biochemisch wichtigen Molekülen

	CH_3Hg^+	Hg^{2+}
Pen	$(\text{CH}_3\text{Hg}^+)_2(\text{SC(CH}_3)_2\text{CH(NH}_2\text{)CO}_2^-)$ $\text{Hg-S}=232.0 \text{ pm}$ $\text{Hg-N}=221.6^\circ$ $\text{S-Hg-C}=176.4^\circ$ $\text{N-Hg-C}=168.1^\circ$ (1)	$(\text{ClHgSC(CH}_3)_2\text{CH(N}^+\text{H}_3\text{)CO}_2\text{H})(\text{HgCl}_3)^- \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ $\text{Hg}_1\text{-S}=235.6 \text{ pm}$ (30) $\text{Hg}_2\text{-S}=282.2 \text{ pm}$ $[\text{Hg(SC(CH}_3)_2\text{CH(N}^+\text{H}_3\text{)CO}_2\text{H)}_2] \text{Cl}_2^-$ $\text{Hg-S}_1=233.5 \text{ pm}$ $\text{Hg-S}_2=235.7 \text{ pm}$ (30) $\text{S}_1\text{-Hg-S}_2=171.6^\circ$
Met	$\text{CH}_3\text{-Hg-NH}_2^+-\text{CH(CO}_2^-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ keine Hg-S-Bindung $\text{Hg-N}=206 \text{ pm}$ $\text{C-Hg-N}=172^\circ$ (34)	$\text{Hg(ClO}_4)_2 \cdot [\text{CH}_3\text{S(CH}_2)_2\text{CH(N}^+\text{H}_3\text{)CO}_2^-] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ $\text{Hg-S}_1=250.0 \text{ pm}$ $\text{Hg-S}_2=247.5 \text{ pm}$ $\text{S}_1\text{-Hg-S}_2=172.2^\circ$ (30)
Cys	$\text{H}_3\text{CHgSCH(N}^+\text{H}_3\text{)CO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Hg-S}=235.2 \text{ pm}$ $\text{Hg-CH}_3=209 \text{ pm}$ $\text{S-Hg-CH}_3=177.6^\circ$ (34)	

Bei der Betrachtung der Abhängigkeit der Quecksilber-Schwefel-Abstände in Abhängigkeit von der Koordinationszahl (Tabelle 3) beobachtet man die erwartete Aufweitung der Abstände des Schwefels zum Quecksilber mit Erhöhung der Koordinationszahl.

Dabei ist es gleichgültig, ob bei linearer Koordination ein Sulfid-Ion oder ein Mercaptid-Ion mit einem Winkel um 180° am Quecksilber koordinieren. Ebenso zeigen die bisher bekannten am Schwefel gebundenen Methylquecksilber-Derivate (Tabelle 4) lineare Anordnung und Hg-S-Abstände im Bereich von 230 - 235 pm.

Bei trigonal planarer Umgebung des Quecksilbers werden Hg-S-Abstände zwischen 242 - 256 pm ermittelt (59,90).

Im Metacinnabarit (β -HgS) mit tetraedrischer Umgebung des Quecksilbers von vier Schwefelatomen beträgt der Hg-S-Abstand 253 pm. Sind an der tetraedrischen Koordination organische Schwefel-Liganden neben Aminen beteiligt, variieren die Hg-S-Abstände in dem Bereich von 254 - 261 pm.

B. ALLGEMEINER TEIL - ERGEBNISSE

1. Auswahl der Liganden zur Darstellung von Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen

Grundgedanke der Auswahl war es, Donatoren (D) zu finden, deren Donorstärke so modifiziert war, daß die Disproportionierungsreaktion,



kenntlich an der Abscheidung elementaren Quecksilbers, nicht abläuft. Die Untersuchung der Donorfähigkeit des Schwefels an das Quecksilber(I)-Ion war auf Donor-Moleküle gerichtet, die Schwefel mit mindestens einem freien Elektronenpaar enthalten. Das schließt auch die Erprobung der Substanzgruppen der Thiophene mit ein. In die Untersuchungen wurden jedoch Verbindungen, die Heteroatome direkt an den Schwefel gebunden enthalten, z.B. Sulfoxide oder Sulfinat, nicht mit einbezogen, da hier die Möglichkeit bestand, bindungsisomere Sauerstoff- oder Schwefel-Komplexe zu erhalten³⁸⁾. Schwefel-Donatoren, die auch Bestandteile von Proteinen sind, sollten ebenfalls nicht untersucht werden, da diese sogar drei mögliche Donatorstellen enthalten, die Carboxyl-, die Aminogruppe und den Sulfid-Schwefel. Überdies schlossen die Erfahrungen mit Stickstoff-Donatoren an Quecksilber(I)-Ionen eine Bildung von stabilen Quecksilber(I)-Komplexen aus, da aliphatische Aminogruppen Disproportionierung des Quecksilber(I)-Ions verursachen⁶⁹⁾.

Die folgende Übersicht zeigt die Substanzgruppen, deren Reaktionen mit Quecksilber(I)-Salzen untersucht wurden.

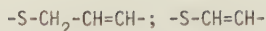
Thiophene



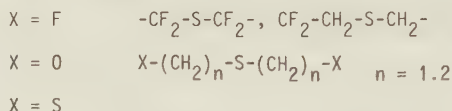
Thioether



Ungesättigte Thioether



Durch Heteroatome modifizierte Thioether



- cyclische Thioether mit zwei oder drei Heteroatomen
- offenkettige Thioether mit zwei Schwefelatomen
- polyfunktionelle Thioether mit Neopentylgerüst.

2. Allgemeine Arbeitsweise bei der Untersuchung der Reaktionen der Schwefel-Liganden mit Quecksilber(I)-Verbindungen

Die in Tabelle 1 aufgeführten bekannten Quecksilber(I)-Verbindungen sind bis auf wenige Ausnahmen sehr schlecht in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln löslich. Die Schwefel-Liganden lösen sich nur sehr wenig oder überhaupt nicht in Wasser. So waren nur die wasserhaltigen Quecksilber(I)-Salze mit den Anionen Nitrat, Chlorat(VII) und Hexafluorosilikat für Untersuchungen in saurem, wasserhaltigem Methanol, im Zweiphasensystem Wasser/Methylenchlorid oder Wasser/Benzol geeignet. Wegen der Unlöslichkeit der Quecksilber(I)-Halogenide konnten Reaktionen mit den Schwefel-Liganden nicht untersucht werden.

Um wasserfreie Quecksilber(I)-Salzlösungen der Nitrat-, Chlorat(VII)- und Hexafluorosilikat-Verbindungen herzustellen, wurde das Kristallwasser der in Methanol oder Diethylenglykoldimethylether gelösten Substanzen mit Orthoameisensäureethylester entfernt. Auf die Bildung von stabilen Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen blieb jedoch das Einhalten wasserfreier Bedingungen ohne Einfluß.

Gegenstand weiterer Untersuchungen war auch noch die Erprobung protonenfreier Lösungsmittel zur Bildung von Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen. Geeignete, in Benzol lösliche Quecksilber(I)-Verbindungen waren die aus Quecksilber(I)-carbonat wasserfrei darstellbaren Quecksilber(I)-trifluoro- und trichloroacetate. Bei Zugabe von benzolischen Lösungen von Schwefel-Liganden, die mit anderen Quecksilber(I)-Salzen stabile Addukte bildeten, konnten mit diesen Quecksilber(I)-Acetaten keine, gewöhnlich schwerlöslichen, Quecksilber(I)-Komplexe isoliert werden. Im Verlauf von einigen Stunden disproportionierten diese Quecksilber(I)-Verbindungen auch mit Liganden, die stabile Quecksilber-Schwefel-Verbindungen mit Nitrat und Chlorat(VII) bilden. Dieses Verhalten bestätigt die fehlende Dissoziation der Acetate in Wasser ⁶⁰⁾. Bemerkenswert ist dabei die langsame Konkurrenz des Schwefel-Donors mit dem Acetat-Rest. Die Frage, ob die Instabilität der Metall-Metall-Bindung durch zusätzliche Koordination des Liganden an die Hg-Hg-Gruppierung mit den beiden Acetat-Resten oder durch das Verdrängen der Acetat-Reste bedingt ist, war nicht zu klären.

Im Verlauf der Untersuchungen konnte die Zusammensetzung einer Reihe von Quecksilber(I)-Schwefel-Komplexen aufgeklärt werden, die Nitrat-, Chlorat(VII)- und Hexafluorosilikat-Anionen enthalten. Es wurde dabei mehrmals beobachtet, daß das Anion Einfluß auf die Stabilität der Quecksilber(I)-Komplexe und deren Metall-Ligand-Verhältnis ausübt. Die Stabilität der Verbindungen nimmt in der Reihenfolge

Nitrat > Chlorat(VII) > Hexafluorosilikat

ab. So konnte nur eine einzige, äußerst instabile Hexafluorosilikat-Verbindung isoliert werden. Erwartungsgemäß wurde bei Nitrat-Verbindungen weniger Ligand koordiniert, als bei Chlorat(VII)-Verbindungen, was mit

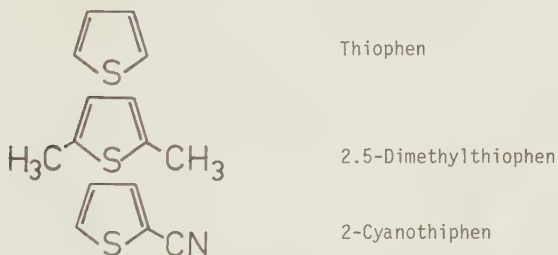
der Abnahme der Ligandenstärke vom Nitrat- zum Chlorat(VII)-Ion im Einklang steht.

Bei allen Untersuchungen der Liganden wurde zuerst versucht, ob aus methanolischer Lösung stabile Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen zu erhalten waren. Dabei wurden Quecksilber(I)-nitrat, -chlorat(VII) und -trifluoroacetat verwendet. Waren hierbei stabile Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen zu isolieren, wurde versucht, durch vorsichtiges Überschichten einer methanolischen Lösung von Quecksilber(I)-nitrat oder -chlorat(VII) mit einer Lösung des Schwefel-Liganden in Methanol und langsame Diffusion dieser Lösungen ineinander für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle zu erhalten. Versuche in Gelen besseres Kristallwachstum zu erzielen, brachten wegen der Instabilität der Quecksilber(I)-Salze in diesen Medien keine Verbesserung.

3. Untersuchungen der Reaktionen von Quecksilber(I)-Salzen mit Thiophenderivaten

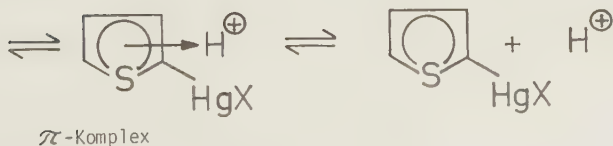
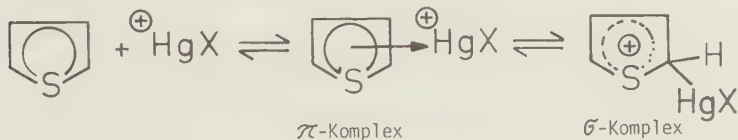
Obwohl Thiophen, verglichen mit seinen Sauerstoff- und Stickstoff-analogen, den höchsten Grad an Aromatizität besitzt und ein sehr geringes Dipolmoment aufweist, sollte trotzdem die Möglichkeit der Komplexbildung mit Quecksilber(I)-Salzen geprüft werden, zumal durch Substitution von Wasserstoffatomen beträchtliche Veränderungen am Ligand Thiophen herbeigeführt werden können.

Mit Thiophenderivaten, die mit Quecksilber(II)-Salzen bei Zimmertemperatur C-mercuriert werden, läuft auch mit Quecksilber(I)-Salzen die C-Mercurierungsreaktion neben der Bildung metallischen Quecksilbers schnell und exotherm ab. Untersucht wurden:

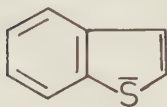


Dies beweist die leichte Verschiebbarkeit des Quecksilber(I)-disproportionierungsgleichgewichts, wenn das Quecksilber(II)-Ion in diesem Fall durch C-Mercurierung ständig daraus entfernt wird.

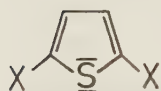
Reaktionsschema der Mercurierungsreaktion: ¹⁰⁾



War diese Mercurierungsreaktion durch Substitution gehemmt oder gehindert ^{92,93,94}, so wurden keine Verbindungen isoliert, bei denen das Quecksilber(I)-Ion an Thiophenderivate koordiniert war. Nach etwa 5 Stunden war geringe Abscheidung von elementarem Quecksilber infolge der Disproportionierung zu beobachten, und zwar bei folgenden Verbindungen:



2.3-Benzothiophen

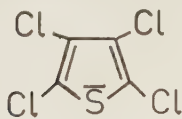


X = Cl, Br

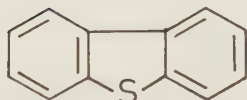
2.5-Dichloro- bzw.

2.5-Dibromothiophen

Keine Reaktion mit verschiedenen Quecksilber(I)-Salzen unter variierten Bedingungen zeigten diese Verbindungen:

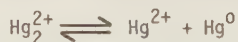


2.3.4.5-Tetrachlorothiophen



Dibenzothiophen

Diese Untersuchungen mit Thiophenderivaten zeigten, daß das Schwefelatom im Thiophen nicht als Donor zu wirken vermag und Quecksilber(II)-Ionen aus dem Disproportionierungsgleichgewicht



eher elektrophile Substitutionsreaktionen eingehen, so daß Valenzdisproportionierung mit Quecksilber-Abscheidung zu beobachten ist.

4. Untersuchungen der Reaktionen von Quecksilber(I)-Salzen
mit Monothioethern

4.1. Reaktionen der offenkettigen aliphatischen Thioether

Die Arbeiten von FARAGHER ⁹⁵⁾ und SMILES ⁹⁶⁾ zeigten, daß Quecksilber(I)-halogenide mit Thioethern unter Disproportionierung reagierten. Der Einfluß des Dipolmoments des Lösungsmittels wurde diskutiert. Mit der in dieser Arbeit entwickelten Arbeitsmethode (starke Verdünnung des Liganden, Überschichten und anschließende Diffusion der Reaktanden) wurden die Ergebnisse von FARAGHER und SMILES überprüft. Dazu wurden die nachstehend aufgeführten Thioether durch Destillation über Natriumgranulat gereinigt ⁹⁷⁾:

$\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$	Dimethylsulfid
$\text{H}_5\text{C}_2\text{-S-C}_2\text{H}_5$	Diethylsulfid
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-S-CH}(\text{CH}_3)_2$	Diisopropylsulfid

Alle offenkettigen aliphatischen Thioether reagierten unter sofortiger Disproportionierung und bildeten im Fall des Diethylsulfids Quecksilber(II)-komplexe der Zusammensetzung $[\text{Hg}(\text{Lig})_2](\text{NO}_3)_2$. Diese hygroskopische, bei Lagerung nitrose Gase abgebende Verbindung wurde durch Elementaranalyse und Schmelzpunkt charakterisiert ⁹⁵⁾. Auch Quecksilber(I)-halogenide und Diethylsulfid reagierten in Methanol unter Disproportionierung.

4.2. Reaktionen der cyclischen aliphatischen Monothioether

Die chemische Reaktionsfähigkeit gesättigter, cyclischer Thioether ändert sich stark bei Übergang vom gespannten Dreiring zum wenig gespannten Sechsring ⁹⁸⁾. Kontinuierliche Veränderungen der Eigenschaften der cyclischen Thioether bei schrittweiser Veränderung der Ringgliedernzahl ist nicht zu beobachten. Die Abhängigkeit der Hybridisierung der

Hetero-⁹⁹⁾ und der Kohlenstoff-Atome¹⁰⁰⁾ von der Ringgröße wurden untersucht. In den NMR-Spektren nehmen die δ -Werte der αCH_2 -Gruppen mit der Ringgliederzahl in der Reihenfolge $4 > 3 > 5 > 6$ ab¹⁰¹⁾. Die Reihenfolge der Donorstärke des Schwefelatoms im Ring gegenüber der "harten" Säure BF_3 wird angegeben mit $4 > 5 > 6 > 3$ ¹⁰²⁾, während die Wärmetönung der H-Brückenassoziation der cyclischen Ether mit Phenol zu $5 > 6 > 4 > 3$ ermittelt wird⁹⁸⁾. Schließlich zeigt sich, daß sich die Positionen einer Absorption im UV, neben dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Schwefels bei ca. 220 nm, in der Reihenfolge $4 > 3 > 5 > 6$ in den kurzwelligen Bereich von 275 nach 225 nm verschiebt¹⁰³⁾. Die Reaktionen dieser cyclischen Monothioether mit Quecksilber(I)-Ionen und zum Vergleich mit Quecksilber(II)-Ionen lassen ebenso von der Ringgliederzahl abhängiges, unterschiedliches Verhalten erwarten.

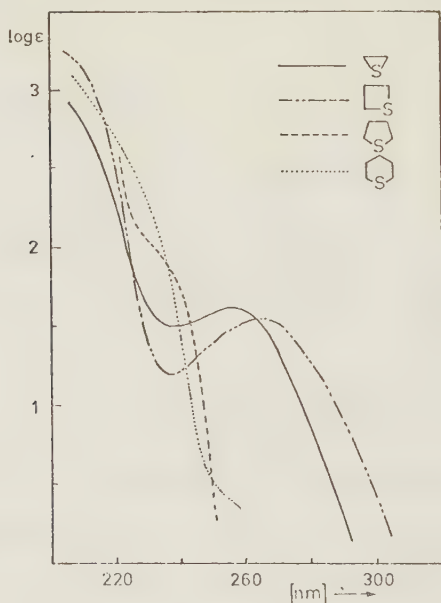


Abb. 6: UV-Spektren der cyclischen Monothioether in absolutem Ethanol

Die Reaktionen der cyclischen Thioether der Ringgliederzahl von 3 - 6 mit Quecksilber(I)-dinitrat und Quecksilber(II)-bromid zeigen unterschiedlichen Verlauf in Abhängigkeit von der Ringgröße, wie aus folgender Tabelle zu entnehmen ist. Während Thiiran (1) bei den Reaktionen mit Quecksilber(I)-dinitrat und Quecksilber(II)-bromid jeweils unter Ringöffnung reagiert, wie massenspektroskopisch nachgewiesen wurde, bilden Thiolan (3) und Thian (4) Addukte, was massenspektroskopisch und durch Vergleich der Schmelzpunkte nachzuweisen war¹⁰⁴). Mit Quecksilber(I)-dinitrat reagierte Thietan (4) unter Bildung eines stabilen 1 : 2 -Addukts. Da sich schon nach 1 - 2 min. ein Teil des in Methanol gelösten Thietan zum Thiol gespalten hatte, das zur Disproportionierung führt, waren Kristallzüchtungsversuche unmöglich. Tropft man zu einer Quecksilber(I)-chlorat(VII)-Lösung eine frisch bereitete methanolische Lösung von Thietan (2), so färbt sich die Lösung sofort grau infolge der Disproportionierung unter Abscheidung feinverteilten elementaren Quecksilbers. Auch Abstumpfen der sauren Chlorat(VII)-Lösung mit Natriumhydrogencarbonat verhinderte nicht, daß die Ringöffnungsreaktion schneller ablief als die Adduktbildung.

Tabelle 5: Reaktionen der cyclischen Thioether mit Quecksilber-Salzen

Ligand	in methanolischer Lösung von	
	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	HgBr_2
(1)  Thiiran	$\text{Hg}^0 + \text{NO}_3\text{Hg-SCH}_2\text{CH}_2\text{X}$	$\text{BrHg-SCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
(2)  Thietan	 $(\text{NO}_3^-)_2$ (2a)	$\text{HgBr}_2 \cdot$ 
(3)  Thiolan	$\text{Hg}^0 + \text{Hg}^{2+}(\text{NO}_3)_2$ 	$\text{HgBr}_2 \cdot$ 
(4)  Thian	$\text{Hg}^0 + \text{Hg}^{2+}(\text{NO}_3)_2$ 	$\text{HgBr}_2 \cdot$ 

X = $-\text{ONO}_2$, $-\text{OCH}_3$

4.3. Reaktion des spirocyclicen Dithioethers 2.6-Dithiaspiroheptan (5)

Als wesentlich stabiler in saurer methanolischer Lösung hinsichtlich der Ringöffnung erwies sich 2.5-Dithiaspiroheptan ¹⁰⁵⁾, so daß eine Lösung dieses Liganden in Methanol einige Tage in Vorrat gehalten werden konnte.



2.6-Dithiaspiro [3.3] heptan

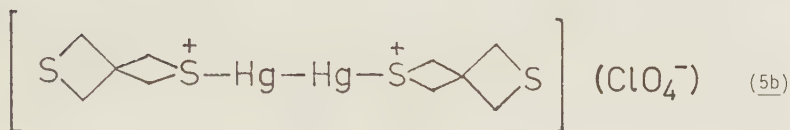
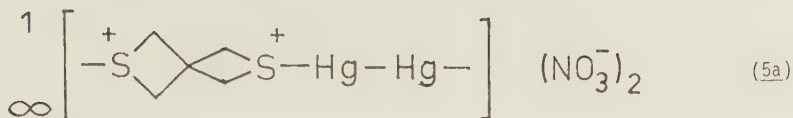


2.8-Dithiaspiro [3.1.3.1.] decan

Im UV-Spektrum zeigt 2.6-Dithiaspiroheptan ebenso wie Thietan und auch 2.8-Dithiaspiro[3.1.3.1.]decan ein Absorptionsmaximum bei 275 nm, so daß daraus geschlossen werden kann, daß keine Orbitalwechselwirkung zwischen den beiden Schwefelatomen vorliegt ^{106, 107)}.

Mit Quecksilber(I)-dinitrat konnte eine 1 : 1-Verbindung (5a) mit dem Liganden isoliert werden. Die Verbindung mit Quecksilber(I)-chlorat(VII) war nicht in der CHN-Analysenapparatur zu analysieren, da schon eine Einwaage von 1-2 mg eine starke Detonation hervorrief und das Verbrennungsrohr sprengte. Die Quecksilber- und Schwefelbestimmung nach Aufschluß in der Parr-Bombe und anschließende Behandlung mit Perhydrol zeigte, daß diese Verbindung die Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_8\text{S}_2)_2$ (5b) hat. Die Verbindungen waren in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Mit Basen zersetzten sie sich unter Disproportionierung. Der Ligand war am Quecksilber(I)-Ion sehr fest gebunden; beim Waschen mit Methanol oder Ether und beim Trocknen im Hochvakuum blieben die Verbindungen unzersetzt. Die Adduktbildung erwies sich als irreversibel. Mit Quecksilber(II)-bromid bildete dieser Thioether eine 1 : 1 - Verbindung, die durch Festkörperschwingungsspektren charakterisiert werden konnte (Tabelle 7).

Strukturvorschläge:



Schwingungsspektren:

Bei der Zuordnung der Verbindungen mit Thietan (2) konnte auf die Untersuchungen von LIPPERT und PRIGGE ⁹⁸⁾ zurückgegriffen werden.

Danach besitzt dieses Molekül im Mittel ebene Anordnung mit C_{2v} -Symmetrie. Die 24 Normalschwingungen sind dann in folgender Weise auf die vier Symmetrierassen verteilt: $8 A_1 + 4 A_2 + 6 B_1 + 6 B_2$ ¹⁰⁸⁾.

Die Schwingungen der CH_2 -Gruppe werden in den erwarteten Bereichen angetroffen und sind für die beiden Liganden in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 7 sind die charakteristischen Schwingungen der neu gebildeten Quecksilber(I)-Schwefel-Addukte zu entnehmen.

Tab. 6: Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) der Vierring-
Thioether (2,5) und ihrer Quecksilber(II)-halogenid-Addukte ^{a,b)}

	2  S (flüssig)		 HgBr ₂ · 2		5  Schmelze (50°)		 HgBr ₂ · 5	
	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
$\delta(\text{CH}_2)$	1450m 1420m	1463s-m	1437m-st 1420m-st	1460s	1435m 1420m-st 1380s	1450s-m	1442m-st 1415st	1440s-m 1411s-m
$\chi(\text{C}_2)$	1415m 1275st 1224st	1439m 1418s 1265s 1192s-m 1226m	1420st 1350m 1250m-st 1215m	1435m 1380s 1220s 1185s	1423m 1380s 1255m 1225m	1442s-m 1255s 1235s	1252m-st 1235m-s 1215s	1255m 1239m 1207s
$\nu(\text{CCl}_4)$					1160sst	1185s	1047s	1047s
$\tau(\text{CH}_2)$	1020ss	971m	975s-m	979s-m	1087m 1053ss	983s	995m	1013s
$\rho(\text{CH}_2)$	955m	937sst	945m	942m	982m 900m	905s-m	920m	918s-m 837
	841m	842m 803m	835m br 755m	824s 788ss	765m-st 765s	815sst 765s	828m-st 795m, Sch	826ss 810s 771s
$\nu(\text{CS})$	695s 666m	697m-st 673st 656st	705s 689s-m 645s	700s-m 689s-m 647sst	682m 682st	682st	662m 666st 648m	676st 666st 648m
Ring. Def.	524m	528sst	555m 510s-m	518m-st	550m-st	554s 421s 340st	545m 525m	542s 526ss 514ss 428m
$\nu(\text{HgS})$								367m-st 336ss
$\nu(\text{HgBr})$								272m 234m 213ss 188sst 146s-m

a) IR-Spektren: Festkörper mit CsJ verpreßt;

b) Raman-Spektren: reine Festsubstanz, Schmelze oder Flüssigkeit.

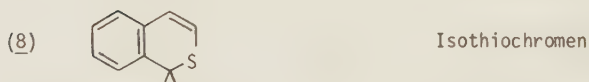
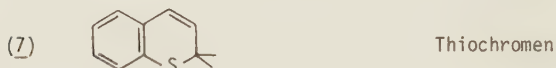
Tab 7: Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) der Quecksilber(I)-Addukte 2a, 5a, 5b a,b)

	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
$\nu_{\text{NO}_3}; \nu_3(\text{E}')$	1432st 1385sst 1265s	1465s	1432st 1385sst 1303sst	1432st 1385sst 1303st	1432st 1385sst 1303sst	1432st 1385sst 1303st
$\nu_1(\text{ClO}_4); \nu_3(\text{E}')$					1110m br 1055sst	1110m br 1055sst
$\nu_1(\text{NO}_3); \nu_1(\text{A}_1')$	[1110st] 1062m	[1110st] 1100sst	1062sst [1062st]	1062sst		1062sst
$\nu_1(\text{ClO}_4); \nu_1(\text{A}_1')$						1062sst
$\pi_1(\text{NO}_3); \nu_1(\text{A}_1')$	875s-m 856m 830m	867s 856m 815s	867sst	867s-m		867sst
$\delta_1(\text{ClO}_4); \nu_4(\text{E}')$						825s
$\nu_1(\text{HgS})$		202sst		202sst br		202sst
$\nu_1(\text{HgHg})$		201Sch 181st 168ch		201Sch 181sst 168st		201Sch 181sst 166st

a) IR-Spektren; Substanz in KBr verpreßt. b) Raman-Spektren; reine Festsubstanz

5. Untersuchungen mit Liganden, bei denen die Donorfähigkeit des Schwefels durch Nachbarschaft zu einem mesomer ziehenden System verringert wurde

Durch Erhöhung des s-Charakters beim Übergang vom sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom zur sp^2 -bzw. sp -Hybridisierung wird eine geringfügige Erhöhung der Elektronegativität erreicht. Allerdings führt dies ebenso zu einer Erhöhung der Reaktivität der Kohlenstoffatome wie zur Bildung von Mercurierungsprodukten. Zur Prüfung der Reaktivität von Quecksilber(I)-Salzen wurden



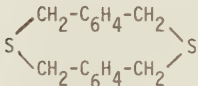
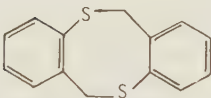
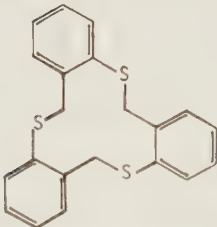
dargestellt und eingesetzt ^{109,110}). Diese Verbindungen verursachten schon in geringer Konzentration in Quecksilber(I)-Lösungen Disproportionierung unter Quecksilberabscheidung.

Auf die Darstellung von Di-(alk-1-ynyl)thioethern ¹¹¹) wurde verzichtet, da diese Verbindungen nur wenige Tage bei sehr tiefen Temperaturen beständig sind, zum explosionsartigen Zerfall neigen und die Bildung von Quecksilberacetyliden nicht auszuschließen ist.

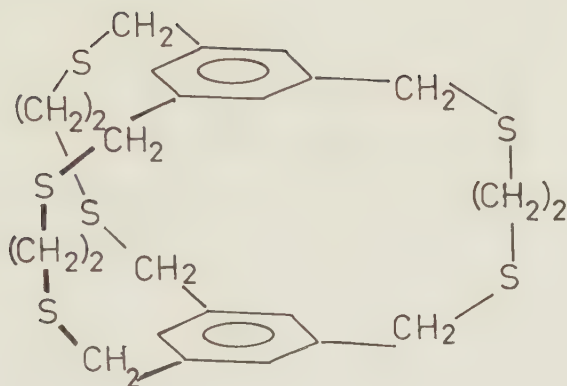
Eine starke Verringerung der Elektronendichte am Schwefel wird durch die Nachbarschaft einer Phenylgruppe erwartet. Falls dann die zugeführte Elektronendichte im Aromaten nicht die Mercurierung am Aromaten bedingt, wäre hier die Möglichkeit, stabile Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen zu synthetisieren. Da Additionsverbindungen mit Diphenylsulfid weder an Quecksilber(I)- noch an Quecksilber(II)-Salzen

bekannt sind, mit Dibenzylsulfid aber Quecksilber(I)-Verbindungen erhalten werden, sollte durch weite Variation der Thioether durch Alkyl-, Phenyl- und Benzylgruppen einerseits die Grenze für die Bildung stabiler Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen gezeigt werden, andererseits die Möglichkeit geschaffen werden, neuartige Strukturen von Komplex-Verbindungen zu untersuchen.

Für diese Untersuchungen wurde eine Vielzahl von Thioethern synthetisiert, deren Formelbilder nachstehend aufgeführt sind. Die Beschreibung der Synthesen und die Charakterisierung der Verbindungen erfolgt im experimentellen Teil.

- (9) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-C}_6\text{H}_5$ Diphenylsulfid
- (10) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5$ Bisthiophenylmethan
- (11) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-(CH}_2)_2\text{-S-C}_6\text{H}_5$ 1.4-Diphenyl-1.4-dithiabutan
- (12) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ Dibenzylsulfid
- (13) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ 1.5-Diphenyl-2.4-dithiapentan
- (14) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-(CH}_2)_2\text{-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ 1.6-Diphenyl-2.5-dithiahexan
- (15) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-(CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_5$ 1.5-Diphenyl-3-thiapentan
- (16)  2.11-Dithia[3.3] paracyclophan
- (17) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5$ Benzylphenylsulfid
- (18)  6H, 12H-5,11-Dithiadibenzo[a,e] cycloocten
- (19)  6H,12H,18H-5,11,17-Trithiatribenzo [a,e,i]cyclododecan

1.6-Diphenyl-2.5-dithiahexan (14) wurde als Testsubstanz eingesetzt, um zu prüfen, ob das Quecksilber(I)-Ion in eine ähnlich strukturierte, auf der nächsten Seite abgebildete Kryptatverbindung stabil einzulagern ist:



Die Ergebnisse der Untersuchungen der Reaktionen der aufgeführten Liganden mit Quecksilber(I)-Salzen in methanolischer Lösung lassen folgende Systematik erkennen:

Schon ein einziger Phenylring in direkter Nachbarstellung zu einem Schwefelatom verhindert dessen Koordination sowohl an Quecksilber(I)- wie auch an Quecksilber(II)-Ionen. Das gilt auch für die Makrocyclen (18) (19), bei denen aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit die Mesomeriemöglichkeit des Phenylrings behindert sein wird. Die Benzylgruppe an den Schwefel gebunden kann die geeignete Elektronendichte zur Koordination schaffen.

Eine einfache Erklärung dieses Verhaltens kann in dem geeigneten Abstand des Aromaten durch eine Methylengruppe zum Schwefel gesehen werden. Denkbar wäre auch eine Modifizierung der Donorfähigkeit durch folgende Anordnung, die die mesomere Akzeptormöglichkeit des

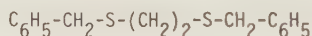
Benzolrings zur Wirkung bringt und folgendermaßen darstellbar ist ¹¹²⁾:



Für eine solche Dreiringstruktur sprechen die kleinen Winkel am Sulfid-Schwefel, die große C-S-Bindungslänge und die große Polarisierbarkeit ^{113,114,115)}.

Die Grenzfälle der Bildung stabiler Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen werden deutlich bei der Beobachtung, daß bei der Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_5$ mit Quecksilber(I)-Salzen wie bei offenkettigen aliphatischen Thioethern Disproportionierungsreaktion eintritt. Offensichtlich ist die Entfernung zum Phenylring über zwei Methylengruppen zu groß und reicht deshalb zur Verringerung der Elektronendichte am Schwefel nicht aus.

Ebenso reagiert folgende Verbindung unter Disproportionierung:



Auch hier ist der Einfluß einer zweiten Benzylgruppe notwendig.

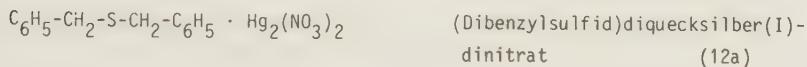
Durch die Nachbarstellung einer Phenyl oder Benzylgruppe wurden mit diesen Liganden stabile Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen dargestellt:

Dibenzylsulfid (12)

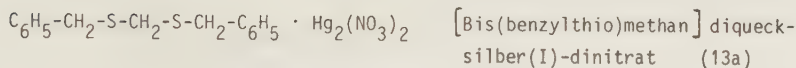
Bis(benzylthio)methan (13)

2.11-Dithia[3.3]paracyclophan (16)

Während mit der letztgenannten Verbindung kein Komplex konstanter Elementzusammensetzung erhalten werden konnte, waren die Verbindungen mit den beiden anderen Liganden als weiße Kristallpulver oder durchsichtige Kristallplättchen isolierbar. Diese Substanzen waren in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Mit Basen reagierten die Addukte unter Disproportionierung. Die Verbindungen mit Quecksilber(I)-dinitrat sind über lange Zeit stabil, wogegen die Quecksilber(I)-dichlorat(VII)-Verbindungen sehr unbeständig sind; daher konnten IR- und Ramanspektren nur unter beobachtbarer Zersetzung erhalten werden. Mit Quecksilber(I)-dinitrat wurde jeweils eine 1 : 1 - Verbindung isoliert, also



und



Auf den nächsten beiden Seiten zeigen Abbildungen 6 und 7 die Ramanspektren der als reine Festkörper vermessenen Substanzen.

Abb. 7: Ramanspektrum (fest) von $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{NO}_3)_2$ (12a)

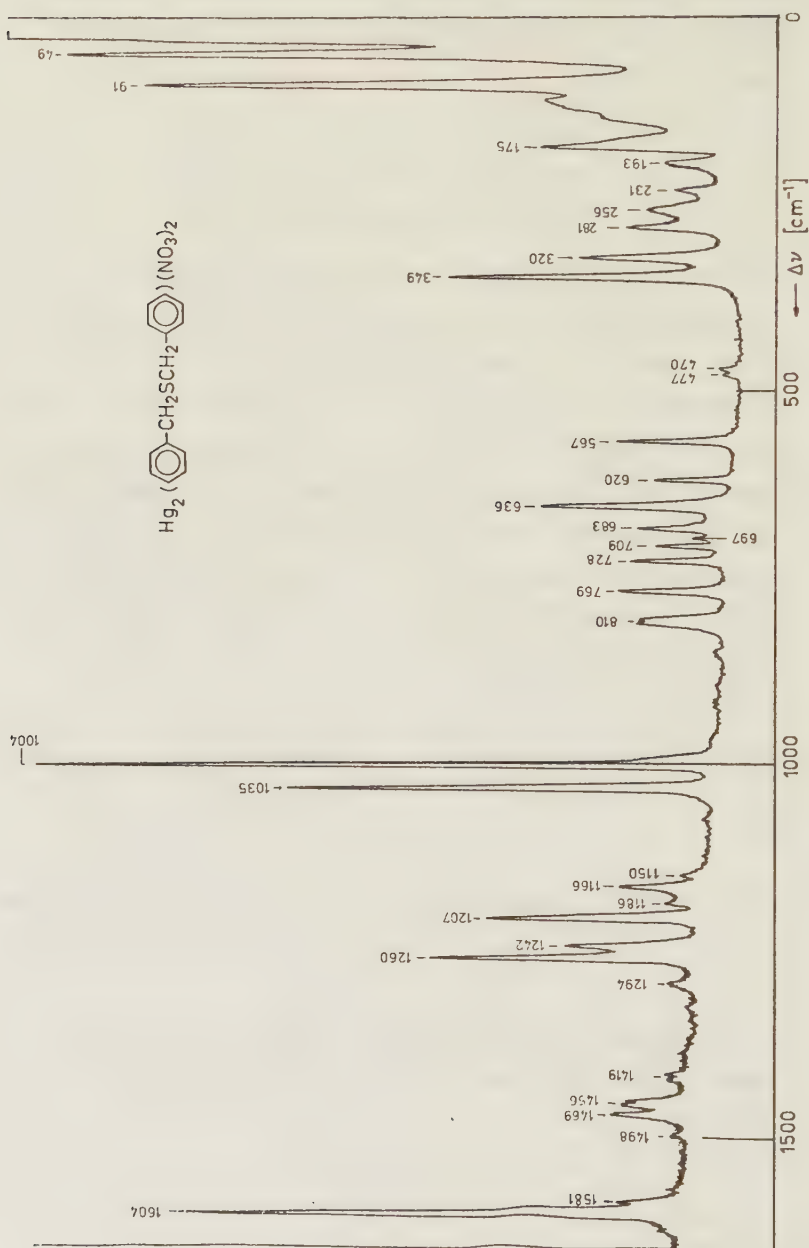
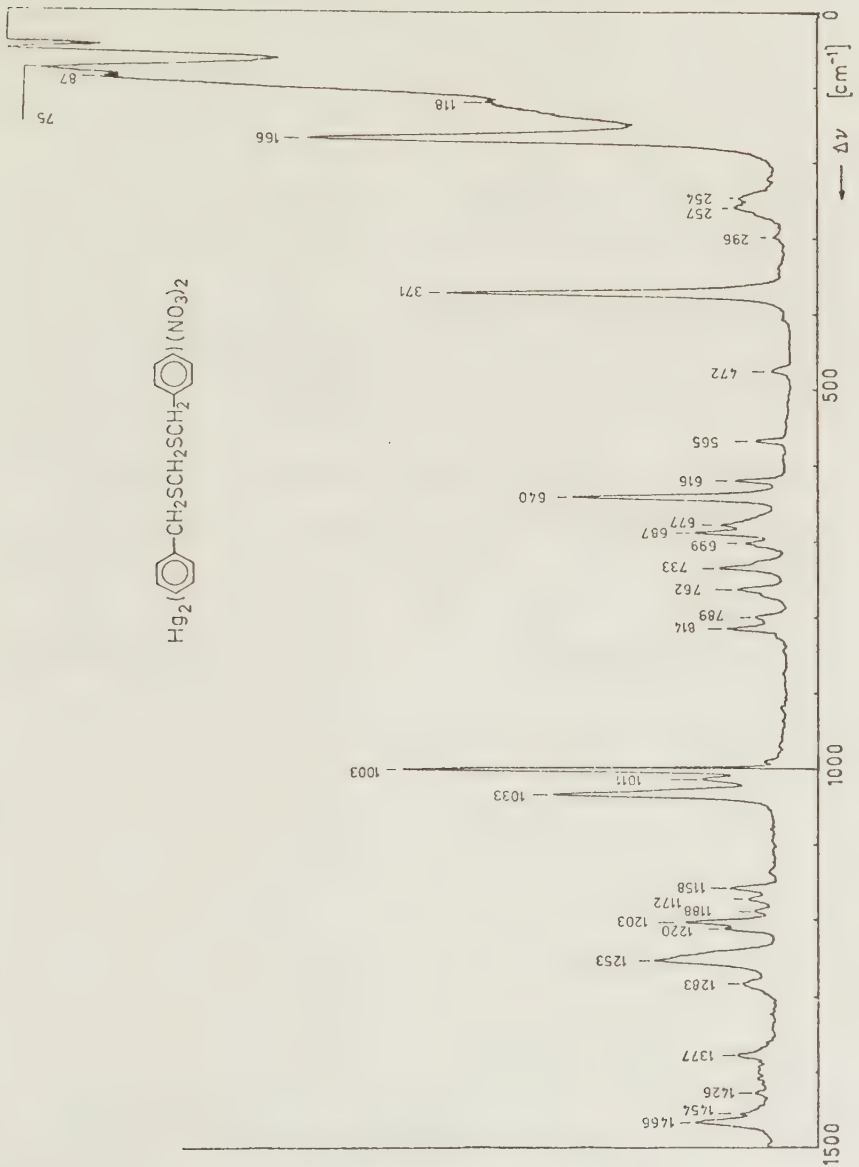
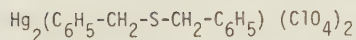


Abb. 8 : Ramanspektrum (fest) von $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{NO}_3)_2$ (13a)



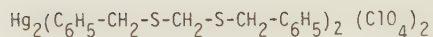
Die Umsetzungen mit Quecksilber(I)-Chlorat(VII) in methanolischer Lösung erbrachten die instabilen Produkte der Elementzusammensetzung:



(Dibenzylsulfid)diquecksilber(I)-
dichlorat(VII)

und

(12b)



Bis[bis(benzylthio)methan]-
diquecksilber(I)-dichlorat(VII)

(13b)

Als bisher einzige Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindung mit dem Anion der Hexafluorkieselsäure wurde die äußerst instabile Verbindung erhalten:



(Dibenzylsulfid)diquecksilber(I)-
hexafluorsilikat

(12c)

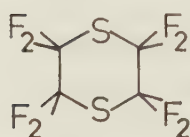
6. Modifizierung der Donorfähigkeit des Schwefels durch die Nachbarschaft elektronegativer Heteroatome

Die Einflüsse von Atomen unterschiedlicher Elektronegativität auf den Reaktionsverlauf und die Reaktionsgeschwindigkeit sind in großem Umfang studiert worden ¹¹⁶⁾. Es war sicher zu erwarten, daß diese Effekte sich auch auf die Donorfähigkeit von Thioethern auswirken. Durch Einführung von elektronegativeren Elementen als Kohlenstoff sollte durch deren negativen induktiven Effekt eine Verminderung der Donorfähigkeit des Schwefels erreicht werden und die bei aliphatischen offenkettigen Thioethern regelmäßig zu beobachtende Disproportionierungsreaktion verhindert werden.

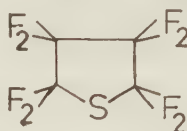
6.1. Der Einfluß von Fluoratomen auf die Donorfähigkeit von Thioethern an Quecksilber(I)-Ionen

Da Fluor von allen Elementen die höchste Elektronegativität zeigt ¹¹⁷⁾, ist der stärkste Einfluß bei Einführung dieser Atome zu erwarten. Bekannte Wirkungen sind die starken Änderungen, die der Austausch der CH_3 - gegen die CF_3 -Gruppe bewirkt. So ist Trifluoressigsäure bereits so stark dissoziiert wie Mineralsäuren, was auf die Stabilisierung des Anions durch den induktiv ziehenden Effekt der CF_3 -Gruppe zurückzuführen ist. Diese Wirkung ändert auch die Struktur des Tris(trifluormethyl)amins. Der Winkel im $\text{N}(\text{CF}_3)_3$ wird auf 114° der trigonal planaren Anordnung genähert (C-N-C-Winkel im $\text{N}(\text{CH}_3)_3 = 109^\circ$). Damit ist auch $\text{N}(\text{CF}_3)_3$ praktisch keine Base mehr ¹⁸²⁾. Naheliegend wäre die vergleichende Untersuchung der Reaktionen des einfachsten Vertreters perfluorierter Thioether gewesen: Bis(trifluormethyl)sulfid, $\text{F}_3\text{C-S-CF}_3$, hätte sich hinsichtlich der anschließenden strukturellen Untersuchungen angeboten. Auf die Darstellung dieser Verbindung mußte jedoch verzichtet werden, da der niedrige Siedepunkt von ca. -20° ¹¹⁸⁾ sie für Handhabungen zur Kristallzüchtung ungeeignet erscheinen ließ. Außerdem ist diese Substanz als toxisch bekannt ¹¹⁹⁾.

Die Suche nach Verbindungen mit geeigneten physikalischen Konstanten führte zu folgenden cyclischen perfluorierten Verbindungen: Flüssigkeiten bei Normalbedingungen und erwiesener Unschädlichkeit ¹²⁰).



Perfluor-
1,4-dithian
Kp: 81°



(20) Perfluor-
thiolan
Kp: 40-41°

Wie in der Literatur beschrieben, lassen sich diese beiden Verbindungen, die durch Reaktion von Schwefel, Iod als Katalysator und Tetrafluorethylen erhalten werden, schwer durch Destillation trennen und nur durch Vereinigung der Produktgemische mehrerer Chargen in der Anfangs- und Endfraktion genügend anreichern. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen und Vereinigung von zwei Ansätzen im Autoklaven gelang es, Perfluorthiolan auf etwa 95% anzureichern (gaschromatografische Bestimmung).

Die Umsetzungen dieses Thioethers mit Quecksilber(I)-Salzen in methanolischer Lösung erbrachten weiße, in Methanol unlösliche Produkte, die auf keine konstante Zusammensetzung schließen ließen. Veränderte man das Verfahren und fügte Quecksilber(I)-Salze zu einem Überschuß des Liganden, war keine Disproportionierung zu beobachten.

Da diese experimentellen Ergebnisse zeigten, daß Perfluorthioether nicht mehr am Schwefelatom koordinationsfähig sind, sollte versucht werden, durch Einfügung einer Methylengruppe zwischen Schwefelatom und fluoriertem Molekülteil die geeignete Abschwächung der induktiv ziehenden Wirkung der Fluor- atome zu erreichen. Als Syntheseziel war damit der Ligand Bis(1.1.1-trifluorethyl)sulfid, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CF}_3$ (21), vorgegeben. Als Ausgangsprodukt zur Darstellung des Liganden kam 1.1.1-Trifluorethyljodid in Frage. Die starke Polarisierung durch die Trifluormethylgruppe zeigte aber die Begünstigung der Bildung von Eliminationsprodukten. Versucht wurde, als

Verbesserung der vorangegangenen fehlgeschlagenen Versuche im Alkohol/Wasser-Gemisch nicht mehr das Nonahydrat des Natriumsulfids zu verwenden, sondern im wasserfreien Medium zu arbeiten. Durch Reaktion von wasserfreiem Natriumhydrogensulfid in Diethylenglykoldimethylether mit 1.1.1-Trifluorethan konnte in geringen Ausbeuten das Bis(1.1.1-trifluorethyl)sulfid (21)



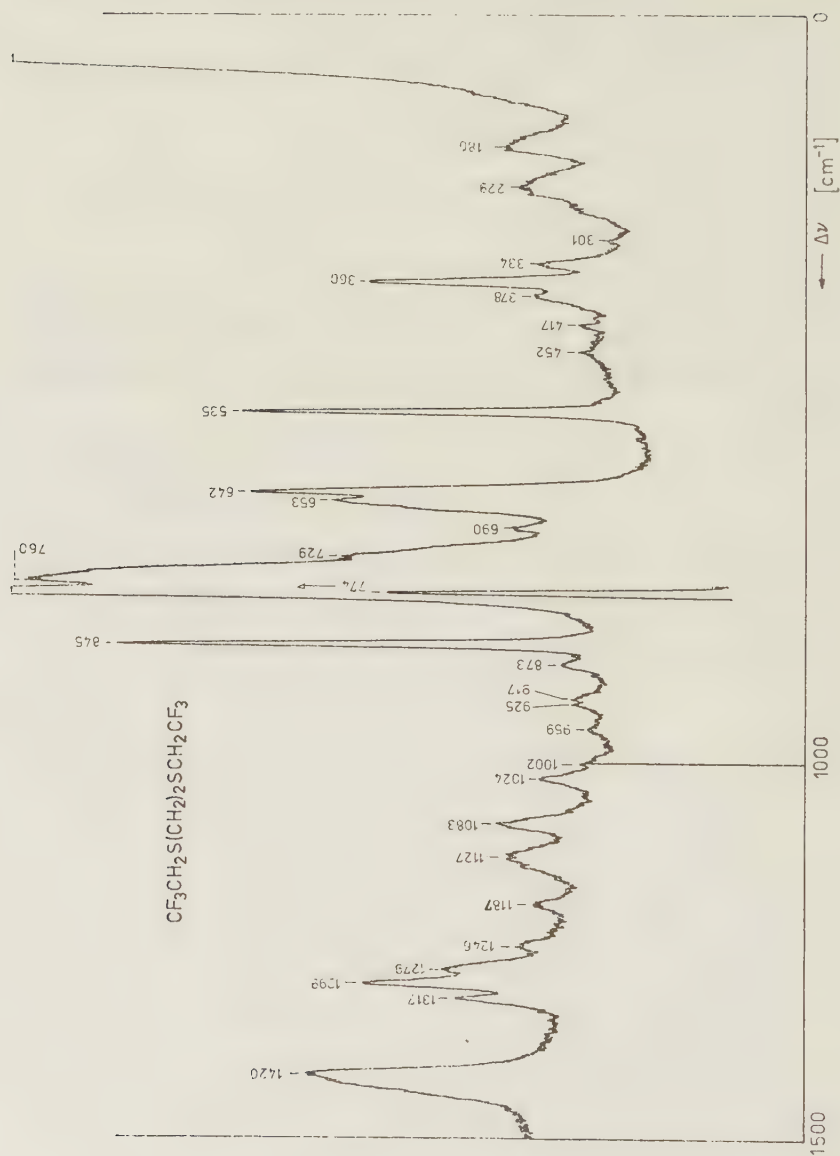
im Gemisch mit Produkten von Nebenreaktionen erhalten werden, wie massenspektroskopisch nachzuweisen war.

Bemerkenswerterweise gelang die Substitution des Iodids überraschend mit dem Dinatriumsalz des Ethandithiols in Ethoxyethanol, so daß folgende Verbindung rein, in guten Ausbeuten erhalten und spektroskopisch charakterisiert werden konnte:



Die Umsetzungen mit Quecksilber(I)-Salzen zeigten, daß diese Thioether als Donatoren nicht stark genug waren, um Disproportionierung zu verursachen; allerdings gaben sie auch keine Addukte, die sichere Aussagen über deren Zusammensetzung zulassen.

Abb.9 : Ramanspektrum von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{CF}_3$ (fl.)

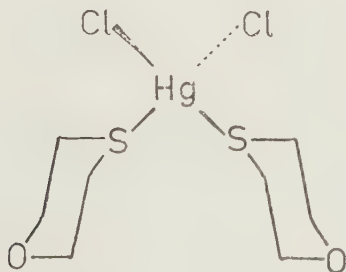


6.2. Verringerung der Donorfähigkeit des Schwefels durch Sauerstoff-

Nachbarstellung

Bei komplexchemischen Untersuchungen ¹²¹⁾ an heterocyclischen Donormolekülen des Typs C_4H_8XY wurden 1.4-Dioxan, 1.4-Thioxan, 1.4-Dithian, Morpholin und Piperazin eingesetzt. Die Liganden, die die Sesselform einnehmen können, besitzen gleichwertige, sterisch ungehinderte Donorfunktionen des Stickstoffs, Sauerstoffs und Schwefels. Bei Versuchen mit Übergangsmetallhalogeniden ^{122, 123)} sollten die relativen Affinitäten der Metalle zu diesen Akzeptoren festgestellt und eine Einordnung in "harte" und "weiche" Säuren getroffen werden. Die Anregung zum Vergleich der Reaktion des 1.4-Thioxan mit Quecksilber(I)-Ionen war gegeben, da in der vorliegenden Arbeit (Abschnitt B 6.3.4.) bereits festgestellt wurde, daß mit 1.4-Dioxan ^{7b)} und 1.4-Dithian ¹⁶⁴⁾ Quecksilber(I)-Verbindungen erhalten werden können.

Nach den abgestuften relativen Affinitäten der Ligandatome für Akzeptoren ^{6,7)} stand eine Koordination des Schwefels an Quecksilber(I)- oder (II)-Ionen außer Frage, zumal eine röntgenographische Strukturermittlung von SIM dies für die Bindung an Quecksilber(II)-chlorid erwiesen hatte. Die Verbindung Bis(1.4-thioxan)-quecksilber(II)-chlorid ist nach SIM in einem Molekülgitter angeordnet, das aus Einheiten mit einem Quecksilberatom, tetraedrisch umgeben von zwei Chlor-Ionen und zwei über den Schwefel äquatorial gebundenen Thioxanmolekülen besteht ⁸⁷⁾.



Für die Reaktion des 1.4-Thioxan mit Quecksilber(I)-Salzen sollte entscheidend sein, ob auch die transannulare Wechselwirkung ¹²⁴⁾ des elektronegativeren Sauerstoffs mit Schwefel geeignet ist, dessen Donizität so zu modifizieren, daß eine stabile Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindung entsteht.

1.4-Thioxan wurde mit Quecksilber(I)-dinitrat unter vielfältig variierten Bedingungen zur Reaktion gebracht. In allen Fällen erfolgte sofortige Disproportionierung mit Quecksilberabscheidung und Bildung einer nicht analysenrein zu erhaltenden Quecksilber(II)-dinitrat-Verbindung mit zwei Ligandmolekülen.

6.3. Untersuchung der Reaktionen von Liganden mit Quecksilber(I)-Salzen, deren Donorfähigkeit durch die Wechselwirkung zwischen Schwefelatomen beeinflußt ist

Die Einführung eines zweiten oder mehrerer Schwefelatome zur Bildung von Di- oder Polythioethern eröffnet verschiedene Möglichkeiten für deren komplexchemisches Verhalten. Sie können als mehrzählige Liganden entweder an mehreren Zentren koordinieren oder als Chelatbildner ein Koordinationszentrum umschließen. Dieses Verhalten ist abhängig von der Beweglichkeit und der Anordnungsmöglichkeit der Donoratome. Die Anwesenheit zweier oder mehrerer gleicher Orbitale bedingt auch tiefgreifende Änderungen im Liganden, besonders bei der Energielage der Orbitale der nichtbindenden Elektronenpaare, die ja die Koordination ausführen. Diese Einflüsse sollen im Anschluß an die Darstellung der experimentellen Ergebnisse diskutiert werden.

Einige Vertreter der nachfolgend aufgeführten Substanzgruppen wurden zu den Untersuchungen mit Quecksilber(I)-Salzen synthetisiert:

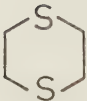
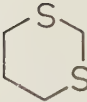
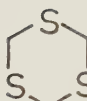
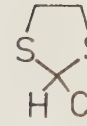
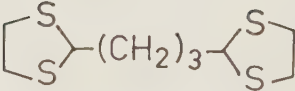
- cyclische Thioether mit 2 oder 3 Schwefelatomen im Ring
- offenkettige Thioether mit 2 Schwefelatomen
- offenkettige polyfunktionelle Thioether mit 3 oder 4 Schwefelatomen im Neopentylgerüst.

6.3.1. Cyclische Thioether mit zwei oder drei Schwefelatomen im Ring

Die Synthese dieser Verbindungen kann durch die Reaktion eines 1.2- oder 1.3-Dithiols mit einer Carbonylfunktion unter Bildung eines Thioacetals oder Thioketals erfolgen. Diese cyclischen Verbindungen zu erhalten war wünschenswert, um Liganden mit starrer Konformation einsetzen zu können.

Da die bereits gefundenen Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen mit (2,5,12,13) sehr schwer löslich waren, mußte die Ketalspaltung, wie sie zur Rückgewinnung der Carbonylverbindung mit weichen Säuren durchgeführt wird ³⁾, nicht berücksichtigt werden. Lediglich 1.4-Dithian ist nicht als Thioketal, sondern als cyclischer Thioether aufzufassen, wie aus der Synthese hervorgeht. Diese Verbindung hat schon bei einigen komplexchemischen Untersuchungen Verwendung gefunden ^{121,122,127)}. Die Anordnung der Donatoratome der nachstehend gezeigten Verbindungen ließ die Erwartung zu, daß die möglichen Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen Gruppen- bzw. Kettenstrukturen bilden.

Tabelle 8: Untersuchte cyclische Polythioether

			Referenzen
	(23)	1.4-Dithian	125,126,127
	(24)	1.3-Dithian	126,127
	(25)	1.3.5-Trithian	127,128,129
	(26)	1.3-Dithiolan	130
	(27)	2-Phenyl-1.3-dithiolan	131,132
	(28)	2.2'-Trimethylen- bis(1.3-dithiolan)	131,132
	(29)	1.4-Dithia(4.4)spirononan	131,132

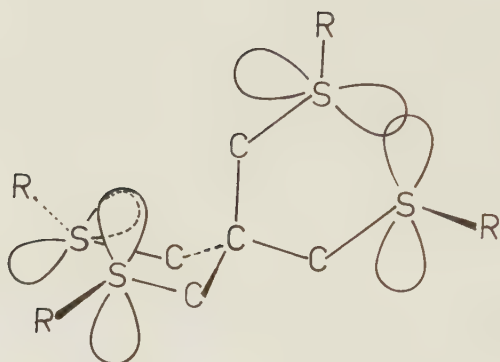
6.3.2. Offenkettige Thioether mit zwei Schwefelatomen

Diese Verbindungen konnten durch einfache Präparationen analog der Williamson-Synthese ¹³³⁾ erhalten werden. Mit ihren Reaktionen sollte geprüft werden, welchen Einfluß die starre Konformation der Ringe und der Abstand der Schwefelatome voneinander auf die Stabilität der Quecksilber(I)-Salze hat. Dazu wurden neben den schon im Abschnitt B.5. besprochenen Thioethern mit Aromaten noch zusätzlich folgende rein aliphatische Thioether dargestellt:

R-S-CH ₂ -S-R	R = -CH ₃	2.4-Dithiapentan	(30)
	R = -C ₂ H ₅	3.5-Dithiaheptan	(31)
R-S-CH ₂ CH ₂ -S-R	R = -CH ₃	2.5-Dithiahexan	(32)
	R = -C ₂ H ₅	3.6-Dithiaoctan	(33)

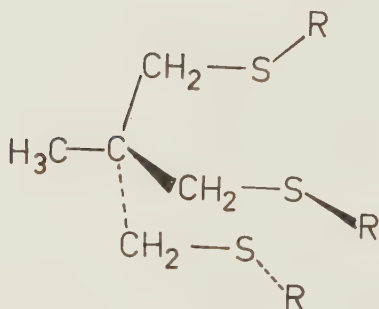
6.3.3. Offenkettige polyfunktionelle Thioether mit drei oder vier Schwefelatomen im Neopentylgerüst

Neopentylgerüsthaltige, drei- und vierzählige Liganden mit "weichen" Phosphor- und Arsen-Donatoren wurden bereits synthetisiert ¹³⁴⁻¹³⁹⁾. Ihre Komplexchemie wurde in letzter Zeit eingehend untersucht ¹⁴⁰⁻¹⁴¹⁾. Mit Ausnahme von C(CH₂SR)₄, R = n-C₄H₉, -C₆H₅, waren homologe Liganden mit Schwefel-Donatoren noch nicht bekannt ¹⁴²⁾. Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, möglichst kleine, einfach gebaute Thioether dieses Typs darzustellen. Diese zur Synthese von spiroheterocyclischen Metallkomplexen geeigneten Thioether ließen erwarten, daß sie auch mit Quecksilber(I)-Salzen Derivate bilden, die wegen ihrer dreidimensionalen Verknüpfungsmöglichkeiten möglicherweise Raumnetzstrukturen bilden.



$R = -CH_3$ Tetrakis(methylthiomethyl)methan (34)

$R = -C_2H_5$ Tetrakis(ethylthiomethyl)methan (35)



$R = -CH_3$ 1.1.1-Tris(methylthiomethyl)ethan (36)

$R = -C_2H_5$ 1.1.1-Tris(ethylthiomethyl)ethan (37)

Die Darstellung dieser Liganden erfolgt am einfachsten im Einschlußrohr. Setzt man $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ mit überschüssigem Natriummethyl- bzw. -ethylmercaptid in Gegenwart des jeweiligen Mercaptans als Lösungsmittel bei Temperaturen von 150-170° um, so erhält man die Verbindungen 34 - 37 in sehr guten Ausbeuten. (34, 35) kann auch in flüssigem Ammoniak aus $\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_4$ und NaSR im Überschuß hergestellt werden; es wird jedoch keine quantitative Umsetzung erreicht, so daß das Produkt dieser Reaktion nochmals einer oben beschriebenen Behandlung unterworfen werden muß. Bemerkenswerterweise reagiert NaSR weder mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ noch mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_3$ in flüssigem Ammoniak zu 36, 37; statt dessen isoliert man nicht umgesetztes Halogenid.

6.3.4. Reaktionen der cyclischen Polythioether mit Quecksilber(I)-Salzen

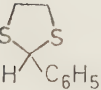
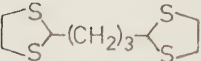
Nach zahlreichen Versuchen hat sich für die beschriebenen Liganden folgende Arbeitsmethode zur Herstellung von Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen als günstig erwiesen:

Tropft man zu einer methanolischen Lösung von Quecksilber(I)-Salz, die mit reinem Methanol überschichtet wurde, vorsichtig eine methanolische oder benzolische Lösung des Liganden in hoher Verdünnung, so bilden sich feine, weiße Kristallpulver, seltener Kristallplättchen oder -nadeln, wenn die gelösten Stoffe zueinander diffundieren. Nach Filtration des Feststoffes wäscht man mit reinem Methanol oder Ether und trocknet bei Raumtemperatur an der Luft oder im Vakuum.

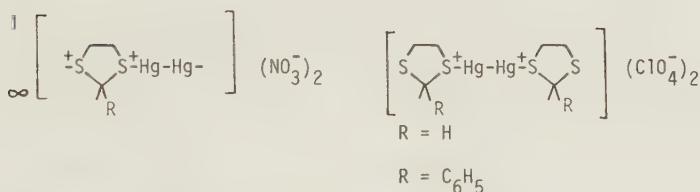
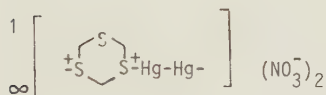
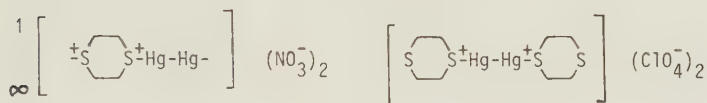
Bleibt der Ligand im Unterschluß, sind die Quecksilber(I)-Verbindungen stabil. Ein Überschuß an Ligand vermag den weißen Niederschlag teilweise zu lösen. Jedoch disproportioniert dann in diesen Lösungen das Quecksilber(I)-Ion je nach Ligand unterschiedlich schnell. Untersucht wurden die Reaktionen von Quecksilber(I)-dinitrat, -dichlorat(VII), -hexafluorsilikat und -trifluoracetat. Es wurden allerdings nur mit Quecksilber(I)-dinitrat und -dichlorat(VII) stabile Verbindungen erhalten.

Tabelle 9 gibt eine Übersicht über das Verhältnis Quecksilber(I)-Salz zu Ligand in Abhängigkeit vom Anion, wie es durch die Elementaranalyse ermittelt wurde.

Tabelle 9: Zusammensetzung der Quecksilber(I)-Verbindungen mit cyclischen Polythioethern

Ligand (L)	L: $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	L: $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$
	<u>23a</u> 1 : 1	<u>23b</u> 1 : 2
	<u>24a</u> 1 : 1	<u>24b</u> 1 : 2
	<u>25a</u> 1 : 1	- -
	<u>26a</u> 1 : 1	<u>26b</u> 1 : 2
	<u>27a</u> 1 : 1	<u>27b</u> 1 : 2
	ca. 1.8 : 1	<u>28b</u> 1 : 1
	disproportioniert	disproportioniert

Aufgrund der Zusammensetzung der neuartigen Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen kommen folgende Strukturen in Betracht:



6.3.5. Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen am 1.3-Dithian-quecksilber(I)-dinitrat (24a) ¹⁶⁴⁾

Von dieser Verbindung gelang es, Kristalle zu züchten, die für röntgenographische Untersuchungen geeignet waren.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/c - C_{2h}^5$ (Nr. 14) als lange, klar durchsichtige, flache Nadeln.

Wie aus der Abbildung 10 hervorgeht, enthält die Elementarzelle gewinkelte Ketten mit dreibindigen Schwefelatomen, in denen die 1.3-Dithian-Ringe in Sesselform vorliegen. Die Quecksilberatome besetzen allgemeine vierzählige Lagen dieser Raumgruppe. Der gefundene Hg-Hg-Abstand

von 252.69 ± 0.14 pm ist zwar größer als der Hg-Hg-Abstand in der Kettenstruktur des 1.4-Diazin-diquecksilber(I)-dinitrat von 249.9 ± 0.1 pm⁷¹⁾, liegt aber im Abstandsbereich aller bisher ermittelten Hg-Hg-Abstände von 248 bis 255 pm^{71,143,144)}. Da der Hg-Hg-Abstand keine Abhängigkeit von der Elektronegativität der Liganden zeigt⁵³⁾, kann die Vergrößerung auf 252.69 pm im 1.3-Dithian-diquecksilber(I)-dinitrat (24a) gegenüber 249.9 pm in 1.4-Diazin-diquecksilber(I)-dinitrat auf den Einfluß der an den beiden Quecksilber-Atomen ebenfalls koordinierten Sauerstoffatome der Nitrat-Ionen zurückgeführt werden; es treten nämlich relativ kurze Hg-O-Abstände zu einem der beiden Hg-Atome auf. Dies ist dasjenige der beiden Hg-Atome der Hg-Hg-Gruppe im 1.3-Dithian-diquecksilber(I)-dinitrat, an dem auch die größte Abweichung vom Bindungswinkel Hg-Hg-S von 180°, und zwar 138.46° beobachtet wird. Auch der gefundene Hg-S-Abstand von 257.79 pm ist dort wie zu erwarten größer als der Hg-S-Abstand zum anderen Hg-Atom der Hg-Hg-Gruppe, an dem relativ größere Hg-O-Abstände und ein Hg-Hg-S-Bindungswinkel von 174° zu beobachten sind. Somit ist der Hg₁-S₁-Abstand von 249 pm bei zusätzlicher Koordination von vier Sauerstoffatomen mit vergleichsweise weiten Abständen (Hg-O: 278,281,289,300 pm) etwas kürzer als bei tetraedrischer Koordination (Tabelle 3). Der Hg₂-S₂-Abstand ist wegen der näheren Koordination von vier Sauerstoffatomen der Nitrat-Ionen mit den kürzeren Abständen (Hg-O: 251,264,286,287 pm) auf 257 pm gewachsen.

Bei dem annähernd in Sesselform vorliegenden 1.3-Dithianring werden durch die Koordination die S-C- bzw. C-C-Abstände kaum geändert.

Im Vergleich mit 1.4-Dithian scheinen die C-C-Abstände etwas vergrößert zu sein¹²⁵⁾.

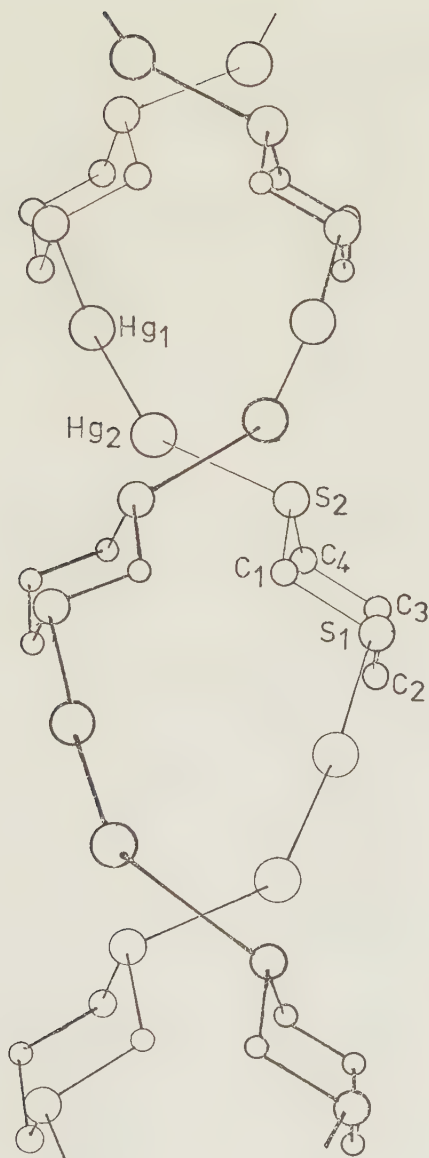


Abb. 10: Packung der $(C_4H_2S_2Hg_2)$ -Ketten in der Struktur des
(1,3-Dithian)-diquecksilber(I)-dinitrats

Tabelle 10:

Wichtige Atomabstände (Standardabweichungen in Klammern) in pm und Bindungswinkel für $\{[C_4H_8Hg_2S_2](NO_3)_2\}_n$

a) Koordination des Hg

Bindungswinkel

1) Hg₁

Hg ₁ -Hg ₂	252.69 (14)
Hg ₁ -S ₁	249.15 (60)
Hg ₁ -O ₂	289.43 (207)
Hg ₁ -O ₅	278.00 (178)
Hg ₁ -O ₅	281.61 (182)
Hg ₁ -O ₆	300.42 (184)

Hg ₂ -Hg ₁ -S ₁	174.05° (19)
O ₅ -Hg ₁ -O ₆	42.07° (87)
O ₅ -Hg ₁ -O ₅	86.82° (70)
O ₂ -Hg ₁ -O ₆	106.02° (76)
O ₂ -Hg ₁ -O ₅	117.12° (88)

2) Hg₂

Hg ₂ -Hg ₁	252.69 (14)
Hg ₂ -S ₂	257.79 (67)
Hg ₂ -O ₁	250.75 (175)
Hg ₂ -O ₂	286.57 (198)
Hg ₂ -O ₄	264.21 (331)
Hg ₂ -O ₆	264.14 (201)

Hg ₁ -Hg ₂ -S ₂	138.46° (18)
O ₁ -Hg ₂ -O ₂	44.79° (106)
O ₁ -Hg ₂ -O ₄	63.47° (121)
O ₄ -Hg ₂ -O ₆	44.63° (110)

b) Dithianring

S ₁ -C ₃	180.60 (233)
S ₁ -C ₄	179.48 (247)
S ₂ -C ₃	177.04 (225)
S ₂ -C ₆	172.24 (290)
C ₅ -C ₄	162.15 (295)
C ₅ -C ₆	154.97 (348)

c) Nitrationen

N ₁ -O ₁	127.13 (320)
N ₁ -O ₂	115.97 (290)
N ₁ -O ₃	115.72 (343)
N ₂ -O ₄	115.55 (343)
N ₂ -O ₅	125.25 (266)
N ₂ -O ₆	118.92 (282)

O ₁ -N ₁ -O ₂	118.99° (201)
O ₂ -N ₁ -O ₃	123.83° (234)
O ₃ -N ₁ -O ₁	116.59° (206)
O ₄ -N ₂ -O ₅	125.41° (234)
O ₅ -N ₂ -O ₆	117.86° (187)
O ₆ -N ₂ -O ₄	116.22° (253)

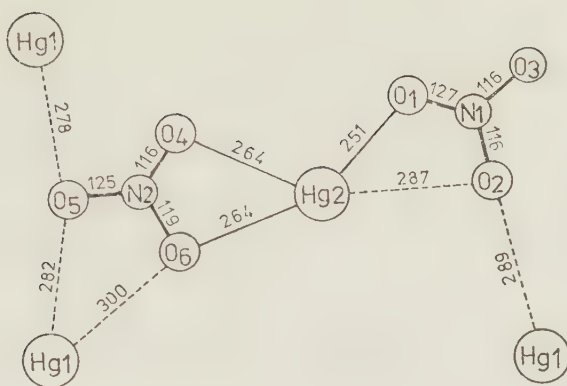


Abb. 11: Projektion der Lagen der Nitrat-Ionen in eine Ebene senkrecht zum Verlauf der $(C_4H_8S_2Hg_2)$ -Ketten (jedes Hg-Atom gehört zu einer anderen Kette). Abstände in pm.

Im Gitter des 1.3-Dithian-diquecksilber(I)-dintrat (24a) sind zwei unterschiedliche Nitrat-Ionen vorhanden. Das eine Nitrat-Ion besitzt zwei kurze N-O-Abstände von 115.97 und 115.72 pm und einen längeren N-O-Abstand von 127.13 pm, das andere drei unterschiedliche N-O-Abstände von 115.55, 118.92 und 125.25 pm. Das Nitrat-Ion mit den beiden kurzen N-O-Abständen hat erwartungsgemäß bei der Koordination an ein Hg-Atom der Hg-Hg-Gruppe die längsten Hg-O-Abstände (286.57 und 289.43 pm) aufzuweisen; dabei wird das O-Atom des Nitrat-Ions mit dem längsten N-O-Abstand von 127.13 pm bis auf 250.75 pm an ein Hg-Atom der Hg-Hg-Gruppe genähert.

Das andere Nitrat-Ion mit den drei unterschiedlichen N-O-Abständen wird ebenfalls an Hg-Atome über die O-Atome koordiniert; die dabei auftretenden Hg-O-Abstände können der Abbildung 11 entnommen werden, lassen sich jedoch nicht so klar deuten, da zusätzlich durch die Packung der praktisch ebenen Nitrat-Ionen zwischen gewinkelten Ketten verschiedenartigste O-Hg-O-Winkel und O-Hg-N-Winkel auftreten. Aus diesem Grunde sind auch ungewöhnliche Koordinationszahlen an den Metall-Atomen zu verzeichnen.

6.3.6. Spektrometrische Untersuchungen einiger Quecksilber(I)-Verbindungen mit den cyclischen Thioethern

Die Zuordnungen der Banden in den IR- und Ramanspektren des 1.4-Dithians und des 1.3.5-Trithians wurden den Arbeiten von DALZIEL, HITCH und ROSS^{126,127,128)} entnommen. Daraus werden Zuordnungsmöglichkeiten für das 1.3-Dithian erhalten, die in Tabelle 11 neben 1.4-Dithian und 1.3.5-Trithian aufgeführt sind. Schwefel als Donor sollte im Komplex eine positive Formalladung tragen. Das führt aber zu keiner merklichen Änderung der Ringbiegungsschwingungen. Lediglich eine geringfügige Erhöhung der ν_{CH_2} als Folge einer C-H-Bindungsverkürzung durch teilweise Weitergabe der positiven Ladung ist zu beobachten.

Die Quecksilber(I)-dinitrat-Addukte (23a, 24a, 25a), von denen wegen ihrer Unlöslichkeit nur Festkörperspektren aufgenommen werden konnten, zeigen die für das Nitrat-Ion erwarteten Spektren. Die vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten des Nitrat-Ions mit D_{3h} -, C_{2v} - und C_s -Symmetrie sind durch die Strukturbestimmung belegt worden. Als "erste" Koordinationspartner sind sicher die

Tabelle 11: Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von
1.3-Dithian, 1.4-Dithian u. 1.3.5-Trithian a)

	1.3-Dithian (22)			1.4-Dithian (22)			1.3.5-Trithian (25)		
	IR	Ra		IR	Ra		IR	Ra	
δCH_2 (scissor)	1453 m-st 1426 m-st 1388 s	1417 m 1390 s-m		1460 st 1450 st 1408 st 1375 st	1415 s-m 1405 s-m		1452 st 1391 mSch 1370 st 1360 mSch	1395 s 1387 s-m 1373 m	
γCH_2 (twist)	1280 m 1246 m-st 1206 s	1292 ss 1256 m 1206 m		1295 m-st 1286m-Sch 1278 m-st	1306 s 1216 m 1206 s-m				
τCH_2 (wagging)	1182 m 1174 m	1182 m 1174 s		1167 m 1146 m-st			1220 s-m 1212 s-m	1225 s-m	
	1052 m-st	1155 ss 1093 s		1050 ss	1116 m		1175 s 1165 m-st	1180 m 1174 m	
$\nu \text{C-C}$	1010 m-st 921 st	1012 s-m 919 m		994 m-st 945 m	1006 s-m 949 s-m				
ρCH_2 (rocking)	887 st 815 m	889 m 818 ss 799 s		893 st 885 st	822 m		907 st	909 ss	

Fortsetzung von Tabelle 11:

	1.3-Dithian			1.4-Dithian			1.3.5-Trithian		
	IR (24)	Ra		IR (23)	Ra		IR (25)	Ra	
ν_{CS}	747 st 722 stSch 670 st 660 m	750 m 680 m-st 642 sst		662 sst 630 mSch	696 st 630 sst		725 st b) 660 652	745 s 736 m-st 731 m 662 s-m 656 sst 399 m-st	
Ringdeformation (α, φ)	465 s-m 335 m 313 s-m	459 s-m 335 m 313 s-m		470 s-m 482 s-m	381 s 371 s-m 336 ss 324 ss 275 m			309 ss 286 st 278 st	

a) Die Substanzen wurden als Festkörper und als Nujoldispersionen vermessen

b) In dieser Gruppe sind die Ringbiegungs- und drehungsschwingungen, also auch die ν_{CS} und σ_{CS} enthalten.

Tabelle 12: Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) der Quecksilber(I)-Addukte mit Di- und Trithianen a,b)

Zuordnung	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,3\text{-Dithian}$ (24a)		$\text{Hg}_2\text{ClO}_4 \cdot 2(1,3\text{-Dithian})$ (24b)		$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,4\text{-Dithian}$ (23a)		$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(1,4\text{-Dithian})$ (23b)		$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,3,5\text{-Trithian}$ (25a)	
	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
$\nu(\text{NO}_3); \nu_3(\text{E}')$	1455st 1295m-st 1282m-st	1465m 1285s-m			1295st 1255st 1245st	1463s-m 1291s-m			1370st-br	1480s
$\nu(\text{ClO}_4); \nu_3(\text{F}_2)$			1112st 1085sst				1120st-br 1090	1119s-m		
$\nu(\text{NO}_3); \nu_1(\text{A}_1')$	1035st 1020st	1039m-st 1024s				1028m 1025m			1038st 1022m-st	1040m 1031m 1018s
$\nu(\text{ClO}_4); \nu_1(\text{A}_1)$			915m-st	925m			928m-st	928m		
$\pi(\text{NO}_3); \pi_2(\text{A}_2')$	830m								818m-s*	
$\delta'(\text{ClO}_4); \nu_4(\text{F}_2)$			632m-Sch 615sst	632m-st 625m			612sst	620st		
$\delta'(\text{ClO}_4); \nu_2(\text{E})$				459s-m				455m		295m
$\nu(\text{HgS})$		270m-st 247m-st				282m 251m		285m 222m		282m 252m
$\nu(\text{HgHg})$		149m-st		144sst		145sst		149sst 138sst		147sst

a) IR-Spektren: Substanz in KBr oder CsJ verpreßt; Raman-Spektren: reine Festsubstanz

b) Die zweiten Angaben mit Rassezuordnung beziehen sich auf die zu korrelierenden Schwingungen des NO_3^- -(D_{3h}) bzw. ClO_4^- -Ions (T_d).

Schwefel-Liganden anzunehmen. Die Abstände Hg-O der Sauerstoffatome der Nitrat-Ionen im 1.3-Dithian-diquecksilber(I)-dinitrat zeigen beträchtliche Unterschiede (250.75 - 300.42 pm). Der Abstand von 250.75 pm läßt aber erwarten, daß die Symmetrie des Nitrat-Ions stark gestört ist. Die Banden der ν_3 des Nitrats überlagern sich mit denen der δ_{CH_2} der Liganden und können nicht mit Sicherheit zugeordnet werden, da in diesem Bereich breite, intensitätsstarke Banden zu finden sind. Bei allen Verbindungen mit Nitrat-Anionen werden die Kombinationstöne $\nu_1 + \nu_4$ bei ca. 1760 cm^{-1} beobachtet, die zumeist zwei- bis dreifach aufgespalten sind; da die Liganden in diesem Bereich nicht absorbieren, können diese aufgespaltenen Banden als Hinweis für die Aufhebung der Entartung dieser Schwingungen gelten.

Lage und Intensität der Chlorat(VII)-Banden der untersuchten Verbindungen (23b, 24b) entsprechen den erwarteten Werten ¹⁴⁵). Das Metall-Ligand-Verhältnis zeigt, daß das Chlorat(VII)-Ion, wie allgemein beobachtet wird, ein schwächerer Komplexbildner als Nitrat ist. Aus diesem Grunde ist es möglich, daß sich nicht nur ein, sondern zwei Ligandmoleküle bei den Quecksilber(I)-dichlorat(VII)-Komplexen an das Quecksilber(I)-Ion zu binden vermögen. Das Anion hat hier bestimmenden Einfluß darüber, ob Gruppen- oder Kettenstrukturen gebildet werden. Ein deutlicher Hinweis für ihre geringe Beteiligung an der Koordination um das Quecksilber(I)-Ion ist die ungestörte Symmetrie des Chlorat(VII)-Ions, die durch die fehlende Aufspaltung im Bereich der ν_4 bei 625 cm^{-1} belegt wird; die Aufspaltung in ein deutliches Doublett stellt in anderen Fällen ein Kennzeichen der aufgehobenen T_d -Symmetrie dar. Die

Chlorat(VII)-Bande der ν_2 der Rasse E ist im Raman-Spektrum wie erwartet bei 459 cm^{-1} im anderen Fall bei 455 cm^{-1} sichtbar. Die übrigen Schwingungen dieses Anions überlagern mit denen der Liganden, können aber gut zusätzlich erkannt werden.

Die $\nu_{(\text{HgHg})}$ sind nur in den Ramanspektren zuzuordnen. Bei allen synthetisierten Verbindungen der cyclischen Polythioether werden sie in dem engen Bereich von $144 - 149\text{ cm}^{-1}$ gefunden, was auf ähnliche Bindungskräfte in der S-Hg-Hg-S-Gruppierung schließen läßt. Nur bei der Verbindung Bis(1.4-Dithian)diquecksilber(I)-dichlorat(VII) (23b) ist das Doublett mit geringer Aufspaltung bemerkenswert.

6.3.7. Reaktionen der aliphatischen offenkettigen Thioether (30-33) mit Quecksilber(I)-Salzen

Die hierbei eingesetzten Verbindungen zeigen vergleichbare Schwefel-Schwefel-Abstände untereinander im C-Gerüst wie die cyclischen Thioether: die beiden Schwefelatome sind durch eine oder zwei Methylengruppen getrennt. Die mögliche freie Drehbarkeit in den offenkettigen Systemen und die damit verbundene Vergrößerung des Schwefel-Schwefel-Abstands verringert die Wechselwirkungsmöglichkeit der freien Elektronenpaare der Schwefelatome.

Die Experimente zur Untersuchung dieser Thioether mit Quecksilber(I)-Salzen zeigten, daß offenkettige Dithioverbindungen unter sofortiger Disproportionierung reagierten. Mit Quecksilber(II)-bromid bildete 3.5-Dithiaheptan beim leichten Erwärmen in Ethanol schwerlösliches, analysenreines Ethylmercaptoquecksilber(II)-bromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SHgBr}$, infolge Thioketalspaltung. Indessen bildet 1.3-Dithian stabile

Additionsverbindungen mit Quecksilber(II)-Halogeniden ¹²⁷⁾, die sich durch Extraktion mit heißem Ethanol reinigen und umkristallisieren lassen. So zeigen auch die Reaktionen mit Quecksilber(II)-Salzen die Unterschiede der offenkettigen zu den cyclischen Thioethern.

6.3.8. Vergleich der Photoelektronenspektren der cyclischen und offenkettigen Thioether

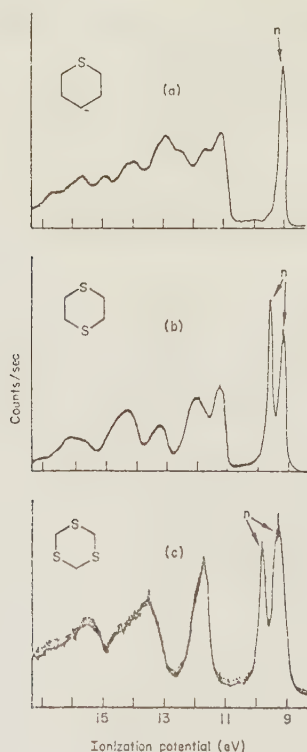


Abb. 12: Photoelektronenspektren von Thian (a),
1,4-Dithian (b) und 1,3,5-Trithian (c)
nach ¹⁴⁸⁾

Die Photoelektronenspektren der Thioether (Abb.12) Thian (4), 1.4-Dithian und 1.3.5-Trithian, in die schrittweise ein- bis drei Sulfid-Schwefel eingeführt sind, machen folgenden Sachverhalt deutlich: die erste Ionisierung der Verbindung resultiert aus dem Ablösen eines Elektrons aus einem sp^3 -Hybrid-Orbital mit einem Energieaufwand von etwa 8.75 eV. Für 1.4-Dithian zeigt das Photoelektronenspektrum der Verbindung zwei unterschiedliche Ionisierungsenergien, was die Folge der Anwesenheit zweier äquivalenter Atome ist. Bekanntlich wird die energetische Entartung aufgehoben, wenn zwei gleiche Energiezustände in einem Molekül Wechselwirkung zeigen. Neuere Messungen von BOCK¹⁴⁷⁾ haben eine geringfügige Verschiebung der Bandenlagen ermittelt, aber die gleiche Energiedifferenz (Tab. 13) festgestellt. Bei Kombination dieser energiegelichen Orbitale spalten diese nach folgendem Schema auf:

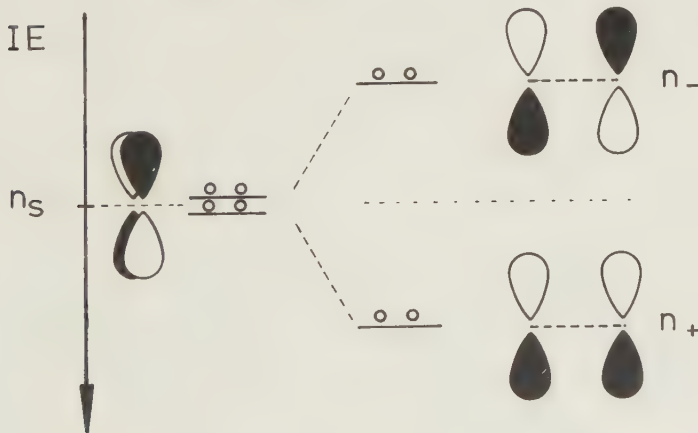


Abb. 13: n_+/n_- -Kombination freier Elektronenpaare

Dieser Effekt wird als n_+/n_- -Kombination von freien Elektronen-paaren bezeichnet.

Im Spektrum des 1.3.5-Trithian spalten die Ionisationsbanden so auf, daß von drei Energieniveaus zwei entartet bleiben. Die Bande der entarteten Terme zeigt deshalb doppelte Intensität. Das Aufspalten kann die Folge direkter Überlappung der Orbitale ("through space") oder indirekter Kopplung durch das CH_2 -, C-S-C-Bindungsgerüst ("through bond") sein.

Der Vergleich der Elektronenspektren des Tetrahydropyrans, Thians (4) und des 1.4-Thioxans ¹⁴⁸⁾ zeigt, daß die Energielage des 3p-Orbitals des Schwefelatoms im Thioxan gegenüber dem des Thians praktisch unverändert ist, was auf einen vernachlässigbar kleinen Einfluß des Sauerstoffs auf die Donorfähigkeit des Schwefels hinweist. Damit wird die Disproportionierungsreaktion des 1.4-Thioxan mit Quecksilber(I)-Salzen verständlich, da seine Donorfähigkeit dem des Thians ähnlich ist.

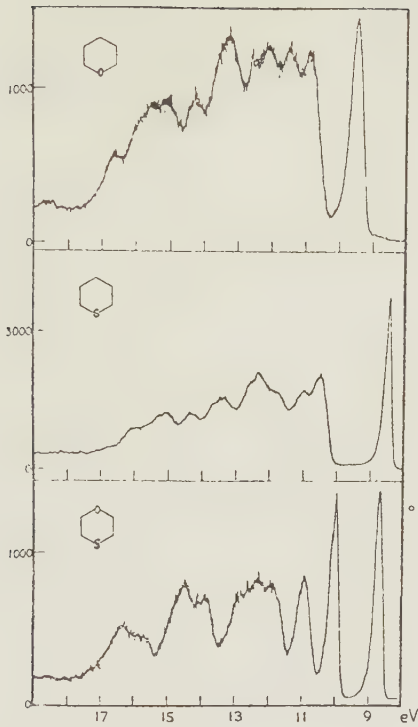


Abb. 14: Photoelektronenspektren von Tetrahydropyran (a),
Thian (b) und 1,4-Thioxan (c)

Signifikante Unterschiede der Photoelektronenspektren der cyclischen und offenkettigen Polythioether werden bei nachfolgender Gegenüberstellung deutlich ¹⁴⁷⁾:

Tabelle 13: Ionisationsenergien aus Photoelektronenspektren
von Dithiaalkanen (eV)

	IE ₁	IE ₂	Δ IE
H ₃ C-S-CH ₂ -S-CH ₃	8.65	8.90	0.25
	8.33	8.76	0.43
	9.69	10.16	0.47
H ₃ C-S-CH ₂ CH ₂ -S-CH ₃	8.64	8.90	0.26
	8.46	8.95	0.49

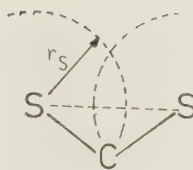
Wie oben gezeigt wurde, führt die Nähe der freien Elektronenpaare der beiden Schwefelatome im 1,4-Dithian zu einer Aufspaltung in einer n_+/n_- -Kombination (Abb. 13). Der Abstand der Schwefelatome stellt den beeinflussenden Faktor für die Wechselwirkung dar. Vergrößerung des Schwefel-Schwefel-Abstandes durch Einschieben von Methylengruppen verringert die "through space"-Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren; der "through bond"-Wechselwirkung mit σ -Orbitalen gleicher Symmetrie ist der Einfluß dadurch aber ungenommen. Die Abstände in den Verbindungen mit denen Quecksilber(I)-Addukte erhalten wurden, sollen kurz dargestellt werden:

1.3-Dithian: (149)

C-S = 181 pm

r_S = 185 pm (Van der Waals-Radius)

S-S = 290 pm



1.4-Dithian: (125)

C-S = 180, 182 pm

S-S = 350 pm



1.3.5-Trithian: (129)

C-S = 181 pm

S-S = 307 pm



Der zweite die Kombination beeinflussende Faktor ist der Diederwinkel der Orbitale zueinander. Wie BOCK an Disulfiden zeigen konnte ¹⁴⁷⁾, ist dieser Einfluß auf die Ionisierungsenergien bestimmend.

Auf diese Weise können die unterschiedlichen ΔIE -Werte der

1.3-Dithia-Verbindungen (Tabelle 13) qualitativ anhand von Abbildung

15 erklärt werden. Im offenkettigen 2.4-Dithiapentan liegt nach

Extended-Hückel-Rechnungen bei C_{2v} -Konformation das n_+ - über dem

n_- -Molekülorbital. Demgegenüber sind im 1.4-Dithian (C_s) und im

Bis(thiophosgen) (D_{2h}) sowohl für n_+ als auch für n_- jeweils Kombi-

nationen mit σ -Molekülorbitalen symmetrierlaubt, so daß die Sequenz

$IE(n_-) < IE(n_+)$ erhalten bleibt. Beim 1.4-Dithian werden trotz des

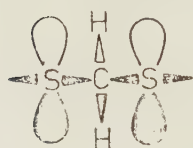
großen Schwefel-Schwefel-Abstandes von ca. 350 pm ¹²⁵⁾ ähnliche Dif-

ferenzen der beiden niedrigsten Ionisierungsenergien beobachtet,

welche sich mit einer überwiegenden "through-bond" Wechselwirkung in-

terpretieren lassen ¹⁴⁷⁾.

2,4-Dithiapentan



C_{2v}

1,3-Dithian



C_s

IE

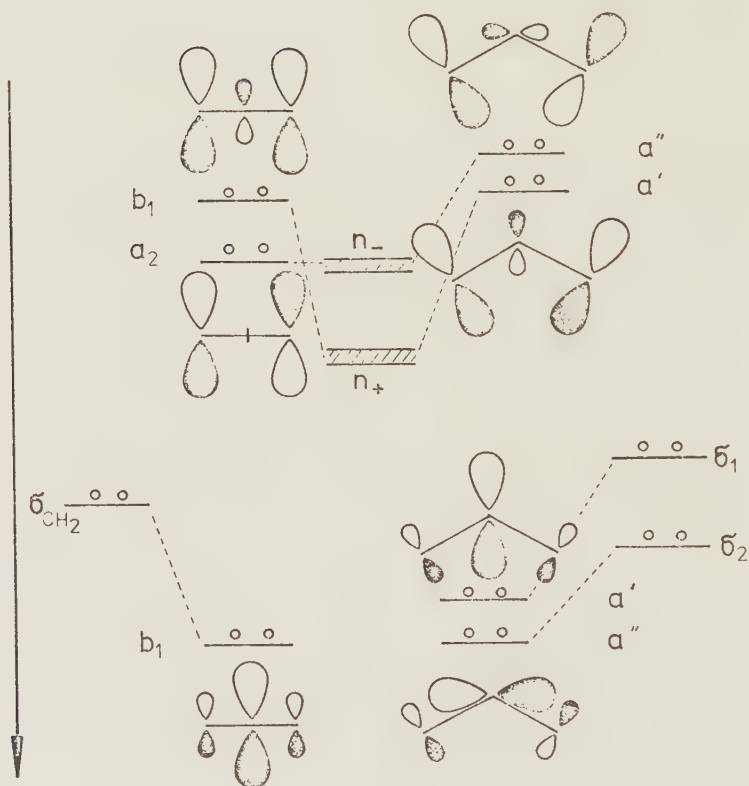
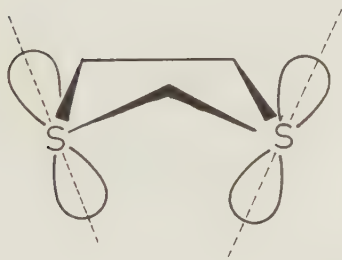


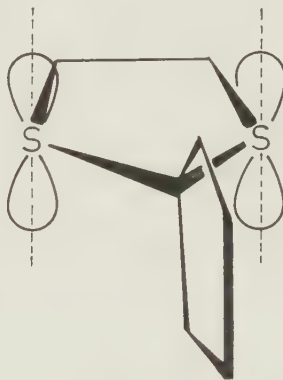
Abb. 15: Qualitative MO-Schemata für n_+/n_- - und n/σ -Wechselwirkungen in cyclischen und offenkettigen 1,3-Dithia-Verbindungen

Diese Betrachtungsweise bietet ebenso eine Erklärung für die Disproportionierung des 1.4-Dithia [4.4] spirononan mit Quecksilber(I)-Salzen, obwohl diese Verbindung einen cyclischen 1.3-Dithioether darstellt, der sonst stabile Quecksilber(I)-Addukte bildet. Die anderen Derivate des 1.3-Dithiolans können eine Konformation mit C_s -Symmetrie bezüglich des Rings einnehmen, die für eine n_+/n_- -Kombination begünstigend ist. Dies ist hier wegen der starren spirocyclischen Verknüpfung der Ringe nicht möglich, so daß diese Verbindung C_{2v} -Symmetrie aufweist. Offenbar ist dies eine ungünstige Symmetrie zur Bildung von Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen, wie schon an den offenkettigen aliphatischen Thioacetalen des Formaldehyds zu beobachten war.



1.3-Dithiolan (26)

C_s -Symmetrie



1.4-Dithia [4.4] Spirononan (29)

C_{2v} -Symmetrie

Abb. 16: Mögliche Konformationen von 1.3-Dithiaalkanen

6.3.9. Präparative Ergebnisse der Umsetzungen polyfunktioneller Thioether mit Neopentylgerüst mit Quecksilber(I)-Salzen

In salpetersaurem Methanol bildet $C(CH_2SR)_4$ Addukte der Zusammensetzung $C(CH_2SR)_4 \cdot 2 Hg_2(NO_3)_2$ ($R = CH_3$ (34a), $R = C_2H_5$ (35a)). Mit Quecksilber(I)-dichlorat(VII) isoliert man jedoch Verbindungen mit einer Summenformel $(C(CH_2SR)_4 \cdot Hg_2(ClO_4)_2$ ($R = CH_3$ (34b), $R = C_2H_5$ (35b)). Mit den dreizähligen Liganden (36) und (37) konnte nur eine einzige stabile Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindung mit der Zusammensetzung $CH_3C(CH_2SR)_3 \cdot Hg_2(NO_3)_2$ (36a) isoliert werden. Quecksilber(I)-dichlorat(VII)-Verbindungen konnten wegen der spontanen Disproportionierungsreaktion mit den dreizähligen Liganden (36 und 37) nicht isoliert werden. Um alle Verbindungen analysenrein zu erhalten, mußten die in feiner Verteilung ausfallenden Substanzen mehrmals mit reinem Methanol dekantierend gewaschen und ca. 5 Stunden im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden. Die Differential-Thermo-Analyse dieser so rein erhaltenen Verbindungen mit Quecksilber(I)-dinitrat zeigte bei etwa 70° beginnende exotherme Prozesse. Beim Beginn der Zersetzung bei ca. 90° wurden im Stickstoffstrom nitrose Gase abgeführt, was unkontrollierte Zeigerausschläge des Meßinstrumentes verursachte. Thermogravimetrische Analysen zeigten, daß die gut getrockneten Verbindungen bis etwa 70° gewichtskonstant blieben. Auf die thermische Untersuchung der Chlorat(VII)-Verbindungen mußte verzichtet werden, da diese manchmal beim Erwärmen auf 80° heftig verpufften.

In methanolische Lösungen der Liganden (34 und 35) konnte methanolische Quecksilber(I)-dinitrat-Lösung tropfenweise zugeben und der entstandene weiße Niederschlag durch Schütteln wieder aufgelöst werden. Diese Lösungen waren hinsichtlich der Disproportionierung wohl stabil, doch setzte sich nach ein bis zwei Tagen ein grobes weißes Pulver am Boden des Gefäßes ab. Elementaranalysen, IR-Spektren und Pulverdiagramme zeigten, daß diese Verbindungen identisch mit den Produkten waren, die durch Fällung aus einer Lösung mit einem Überschuß an Quecksilber(I)-dinitrat-Lösung erhalten wurden. In beiden Fällen kann die Bildung derselben räumlich vernetzten hochpolymeren und daher schwerlöslichen Verbindung als gesichert gelten. Bisher konnten auf diese Weise noch keine für röntgenographische Zwecke brauchbaren Einkristalle erhalten werden. Versuche, Quecksilber(I)-chlorid und -bromid in Methanol in Lösung zu bringen, gelangen nicht. Nach einigen Stunden zeigte sich Disproportionierung der Quecksilber(I)-Verbindungen.

6.3.10. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen der neopentylgerüsthaltigen Verbindungen *

Die in den IR- und Ramanspektren der neuen S-Liganden (34 - 37) auftretenden Banden (Tab. 14) wurden durch Vergleich mit den Schwingungsspektren von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{X})_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{C}(\text{CH}_2\text{X})_4$ ¹⁵⁰⁾ und verwandten Verbindungen^{139,141)} zugeordnet. Die getroffenen Zuordnungen können als weitgehend sicher angesehen werden, da für die Pentaerythritetrahalogenide eine Normalkoordinatenanalyse existiert¹⁵⁰⁾. Auf die

* J. ELLERMANN und H. GÄBELEIN, unveröffentlichte Ergebnisse.

Tab. 14: Charakteristische Schwingungsbanden von

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SR})_3$, $\text{R} = -\text{CH}_3$: (36); $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$: (37) und

$\text{C}(\text{CH}_2\text{SR})_4$, $\text{R} = -\text{CH}_3$: (34); $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$: (35) a);

Zuordnung	(36)		(37)		(34)		(35)	
	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ $[\text{CCH}_3]$				1474m-st				
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ $[\text{CCH}_3]$	1486 st	1461sSch	1455st,br	1452m-st			1455st	1454m
$\delta'(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ $[\text{S-geb}]$	1425sst	1435m	1425Sch	1435Sch	1425sst,br	1429m,br	1428sst	1425m-st
$\delta_s(\text{CH}_3)$ $[\text{CCH}_3]$	1373st	1373ss	1360m-st	1394s			1377st	1372s
$\gamma(\text{CH}_2)$	1315m	1320s	1300m-st	1310s-m,br			1288m-st	1288s-m
	1295st	1300s	1272st	1286s-m	1316m	1310s	1267s-st	1267s-m
	1285m-st, 1289s				1277s-m	1267s-m,br		
	1255m		1250m-stSch	1264s				
$\nu(\text{CH}_2)$	1210m	1215s	1215m-st	1232s,br			1234m	1249s
	1180s-mSch	1183s	1180s-mSch	1190s	1208m	1210ss	1212m-st	1223s
	1135s	1140s	1137s-m	1156s		1180s	1187s-m	1187s-m
$\nu(\text{CC}_4)$	1101s-m	1105ss	1100mSch	1116s	1156s	1162ss	1157s-m	1158s
	1073s-m	1080ss	1080m-st	1090s	1070s	1067s,p	1080sSch	
			1055m-st	1066m			1058m	1055m
$\nu(\text{CC})$ $[\text{C}_2\text{H}_5]$	1038s		1052sSch		1032s-m	1030s	1030sSch	1024sSch
$\nu(\text{CC}_4)$	985Sch	978s		983s-m				
$\beta(\text{CH}_3)$	968mSch	963s	973st	967Sch				
	955st	950s	955sSch		956m-st	968s,p	970st	972s-m
	870m-st,br	873s	865st,br	876s-m,br				
$\beta(\text{CH}_2)$	805m	806s-m	810s-m	821m	834m-st	836s	844sst	841s-m
	790s-m	772Sch	785s-m	786s-m,br		815s,p	810s	817m
$\nu(\text{CS})$	755st	760s-m	751st	758s-m,br	760Sch	758s-m	733m	775m
	740st		727m	735m	747m	742m,p	748m,br	739m
					724mSch	725Sch	706m	699m

$\delta(\text{CO}_2)$

716st	716st	715st	715m-st	715m-Schd	715st, p	691s	669sst
700m-st	698m-st			700stSch, p		683m	
680m	680m-st	680m-st	680sst	677s	684Sch	645s-m	
				630s	635m, p	620s-m	616s
					575s, p	590Sch	
		515Sch					
501s	501s	506m	515s-m	510s	525ss, br	525s	
460s	460s	460s	457s-m	400s, br	478s	506Sch	
			398s			387s	
300s	300s	353s-m, br	360s, br	360s	360s, br	360s, br	
213s	213s	200s-m					
260s	260s		204s, br				
237s	237s		210s-m, br	230m-st, p		229m	
225s	225s			225m, br		200s	
				175m, br		180s-m	

(CO₂)-Trennung

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach,
 sch = Schmelze, br = brüt, p = polarisiert.

a) Die Substanzen wurden flüssig gemessen.

Tab. 15: Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) der Quecksilber(I)-
Addukte (34a,34b,35a,35b,36a)^{a, b}

Zuordnung c)	(36a)		(34b)		(35b)		(34a)		(35a)	
	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
$\nu(\text{NO}_3^-); \nu_3(\text{E}')$	1510Sch 1490st	1505s-m 1470m-st					1390st 1355sst 1290st	1463s-m	1360sst 1340stSch 1258m-st	1494s br d)
$\nu(\text{ClO}_4^-); \nu_3(\text{F}_2)$					1125st 1080st	1114sSch br 1087s-m		1280s-m		
$\nu(\text{NO}_3^-); \nu_1(\text{A}_1')$	1355s-t 1255sst	1265m								
$\nu(\text{ClO}_4^-); \nu_1(\text{A}_1')$	1015Sch 1000m-st	1009m-st	1120stSch 1095sst	br			1034m-st	1042s-m 1023m	1043s 1015m, br	1028m
$\nu(\text{ClO}_4^-); \nu_2(\text{A}_1')$					935s	929m-st				
$\nu(\text{NO}_3^-); \nu_2(\text{A}_1')$	838s						822m		827m-st	
$\delta(\text{ClO}_4^-); \nu_4(\text{F}_2)$			640Sch 633m-st		631st 623sst	621s				
$\nu(\text{HgS})$		279m						292m-st 267m-st		255Sch 242m-st
$\nu(\text{HgHg})$		172st 130st		252m 162sst		154sst		158sst		152m-st

a) IR-Spektren: Substanz in CsJ verpreßt. b) Raman-Spektren: reine Festsubstanz.

c) Die zweiten Angaben mit Rassenzuordnung beziehen sich auf die zu korrelierenden Schwingungen des NO_3^- (D_{3h}) bzw. ClO_4^- -Ions (T_d).
d) Mit $\delta(\text{CH}_3)$.

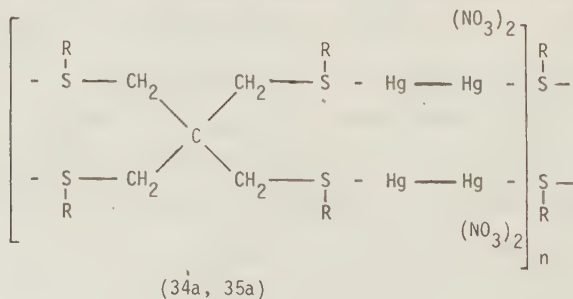
Angabe der zwischen 3000 und 2800 cm^{-1} auftretenden (CH_3) - und (CH_2) -Valenzschwingungen wurde verzichtet, da für diese nur eine summarische Zuordnung möglich ist und die später zu besprechenden Quecksilber(I)-Addukte in diesem Bereich keine neuen Banden zeigen. Um jedoch die in den Komplexen (34a,b; 35a,b und 36a) auftretenden Schwingungen sicher festlegen zu können, mußten die IR- und Raman-spektren von 34, 35, 36 und 37) im Bereich von 1500 - 100 cm^{-1} eingehend charakterisiert werden (Tab. 14).

Die Banden der $\delta(\text{CH}_3)$ und $\delta(\text{CH}_2)$ lassen sich sicher im Bereich von 1480 - 1360 cm^{-1} zuordnen. Diesen Banden schließen sich nach niedrigeren Wellenzahlen die $\gamma(\text{CH}_2)$ (1320 - 1200 cm^{-1}) an. Die $\tau(\text{CH}_2)$ werden den intensitätsschwachen Linien zwischen 1190 und 1130 cm^{-1} zugeschrieben. SNYDER und SCHACHTSCHNEIDER ¹⁵¹⁾ finden beim Neopentan die Valenzschwingungen des tetraedrischen CC_4 -Gerüsts bei ca. 1250 cm^{-1} $[\nu(\text{CC}_4)\text{F}_2]$ und 725 cm^{-1} $[\nu(\text{CC}_4)\text{A}_1]$. Beim Übergang zum substituierten Neopentan erwartet man eine massenabhängige langwellige Verschiebung der Banden und ü.U. eine Aufspaltung der entarteten Schwingungen infolge Aufhebung der T_d -Symmetrie. Demgemäß werden meist 2-3 $\nu(\text{CC}_4)$ -Banden zwischen 1120 und 1000 cm^{-1} beobachtet. Die mit der $\nu(\text{CC}_4)$ der Rasse A_1 entsprechende Bande konnte nicht sicher zugeordnet werden, da zwischen 800 und 600 cm^{-1} auch die intensiven $\nu(\text{CS})$ -Schwingungen erscheinen. Aus der Vielzahl der beobachteten (CS) - und (CC_4) -Valenzschwingungen folgt, daß die Verbindungen vom Typ (34) vermutlich keine höhere Symmetrie als C_{2v} bzw. C_s besitzen. Demgemäß sind für (34,35) bis zu 8 (CS) -Valenzschwingungsbanden zu erwarten, von denen 4 (A_1) im Raman-Effekt polarisiert sein sollten. Tatsächlich findet man jedoch, wie am Beispiel von (34) gezeigt,

zwischen $800-600\text{ cm}^{-1}$ 5 polarisierte Linien. Eine der intensitäts-
schwächeren Banden dürfte daher wohl der $\nu(\text{CC}_4)$ (A_1) entsprechen.

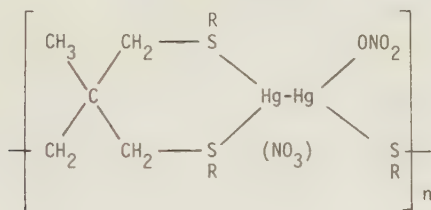
Die Banden zwischen 530 und 280 cm^{-1} werden den $\delta(\text{CC}_4)$ des Neopen-
tangerüsts zugeordnet. Die breiten IR-Absorptionen schwacher bis
mittlerer Intensität bei ca. 230 cm^{-1} können CH_3 -Torsionen zuge-
schrieben werden (152, 153).

Von den Quecksilber(I)-dinitrat-Addukten (34a, 35a und 36a) zeigen
(34a und 35a) im Bereich der (NO_3) -Schwingungen (Tab. 15) vergleich-
bare IR-Spektren. Sie entsprechen weitestgehend dem des
 $[\text{H}_2\text{O}^+-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2^+](\text{NO}_3)_2^{154}$, von dem aufgrund einer Röntgenstruktur-
analyse bekannt ist (48), daß die Nitrationen das Quecksilber(I)-
diaquaion quasi nur in zweiter Sphäre koordinieren. Es ist daher
anzunehmen, daß die Nitrationen in (34a und 35a) ebenfalls nur schwach
koordinierend wirken und möglicherweise zwischen den einzelnen
 $(\text{>S}^+-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{S}^+<)$ -Einheiten Brückenfunktionen ausüben. Die schwachen
Raman-Banden bei 1463 bzw. 1484 cm^{-1} können nicht zweifelsfrei
 (NO_3) -Schwingungen zugeordnet werden, da in diesem Bereich auch
die $\delta(\text{CH}_2)$ -Banden der Liganden auftreten. Für (34a, 35a) sind,
im Einklang mit ihrer vollkommenen Unlöslichkeit, koordinationspoly-
mere Strukturen mit folgenden Bauelementen zu diskutieren:



(36a) zeigt neben den (NO_3) -Banden bei ca. 1350 und 1250 cm^{-1} , die im wesentlichen auch für (34a, 35a) beobachtet werden (Tab. 15), weiterhin im IR-Spektrum eine sehr starke, breite Absorption bei 1490 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1510 cm^{-1} .

Im Raman-Spektrum finden sich die entsprechenden Linien bei 1505 und 1470 cm^{-1} . Aus der hohen Lage dieser Banden kann gefolgert werden, daß zumindest ein Teil der Nitrationen auch in 1. Sphäre direkt an Quecksilber(I) gebunden ist. Ob ein- oder zweizählig kann schwingungsspektroskopisch nicht entschieden werden¹⁵⁵⁾, da von (36a) wegen seiner Unlöslichkeit nur Festkörperspektren erhältlich sind. Mit folgenden Strukturelementen ist in (36a) zu rechnen:

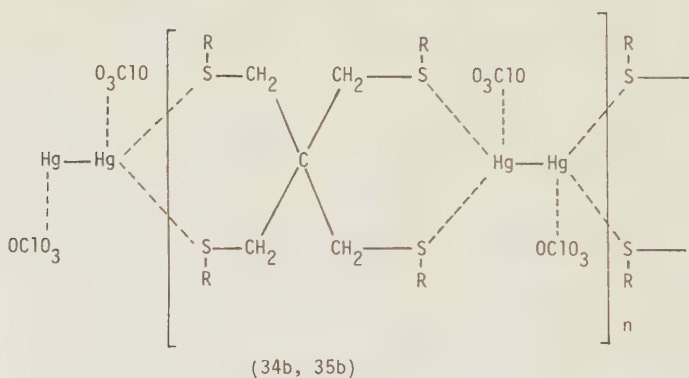


(36a)

Von den restlichen Nitrationen ist wiederum anzunehmen, daß sie die Koordinationssphäre des Quecksilber(I) quasi als "nächste Nachbarn"⁵⁰⁾, möglicherweise in Brückenfunktion, weiter erhöhen.

Lage, Intensität und Bandenkonturen der (ClO_4) -Absorption von (34b) (Tab. 15) entsprechen weitestgehend denen von $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (ν_3 : 1100 sst, br ; ν_1 : 935 s-m ; ν_4 : $620/630 \text{ Sch/st cm}^{-1}$). Letzteres weist nach der Röntgenstrukturanalyse⁵⁰⁾ lineare $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$ -Einheiten auf und jedes Quecksilber(I) wird nur sehr locker von 3

weiteren Sauerstoff der ClO_4^- -Ionen koordiniert. In (34b) dürfte dementsprechend auch nur eine geringe Wechselwirkung zwischen Quecksilber(I)- und den ClO_4^- -Ionen gegeben sein. Da die (ClO_4^-) -Banden der Rasse F_2 in (35b) deutlich in 2 Banden aufgespalten sind, muß für (35b), falls keine Kristalleffekte vorliegen, eine stärkere Wechselwirkung zwischen ClO_4^- und Hg(I) angenommen werden. Weitergehende Aussagen sind auch hier wegen der Unlöslichkeit der Verbindungen und den damit nur zur Verfügung stehenden Festkörperspektren nicht möglich. (34b und 35b) dürften folgende Strukturelemente enthalten:



Die $\nu(\text{HgHg})$ und $\nu(\text{HgS})$ sind nur in den Raman-Spektren sicher zuzuordnen und finden sich in den Erwartungsbereichen⁷³⁾. Von den (NO_3^-) - und (ClO_4^-) -Emissionen werden in den Raman-Spektren nur die Banden der totalsymmetrischen Schwingungen mit größerer Intensität beobachtet.

Das Ramanspektrum der methanolischen Lösung von Quecksilber(I)-dinatrium mit einem Überschuß des Liganden (34) ist, wie zu erwarten, wesentlich bandenärmer als das Festkörperspektrum von (34a). Kaum verändert gegenüber dem Festkörperspektrum des Adduktes (34a)

beobachtet man bei 160 cm^{-1} die $\nu(\text{HgHg})$ in Lösung. Die Schwingung bei 242 cm^{-1} kann versuchsweise der $\nu(\text{HgS})$ zugeordnet werden. Im Festkörperspektrum dieser Verbindung werden in diesem Bereich drei Schwingungen mittlerer Intensität beobachtet. Die Banden bei 642 und 718 cm^{-1} können den $\nu(\text{CS})$ zugeordnet werden. Durch die Überlagerung der Banden des Lösungsmittels Methanol werden die genauen Zuordnungen der Banden des Nitrat-Anions unmöglich gemacht.

6.3.11. Vergleich der UV-Spektren der Liganden, mit denen stabile Quecksilber(I)-Verbindungen erhalten wurden.

Im Abschnitt B 4.2 wurden bereits die unterschiedlichen von der Ringgröße abhängigen UV-Absorptionen dargestellt. Diese können versuchsweise als Indiz für ihre unterschiedliche Donorfähigkeit betrachtet werden. Mit Schwefel-Vierringheterozyklen, die ein zusätzliches Absorptionsmaximum bei ca. 275 nm zeigen, konnten stabile Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen erhalten werden. Die untersuchten 1.3-Dithioether und 1.3.5-Trithian zeigen ebenfalls alle zusätzlich zum $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des freien Elektronenpaares am Schwefel bei $210 - 220\text{ nm}$ ^{39, 156}) Absorptionen im Bereich um 250 nm , die auf die gegenseitige Beeinflussung der Schwefelatome zurückzuführen sind. Im UV-Spektrum des 1.4-Dithian ist diese Absorption schlechter sichtbar und nur an einer breiten Schulter gegen 250 nm zu erkennen. Die drei- und vierzähligen Polythioether mit Neopentylgerüst zeigen UV-Spektren, die nicht denen offenkettiger Alkylthioether ähneln, sondern starke Ähnlichkeiten mit den UV-Spektren des 1.3-Dithians aufweisen.

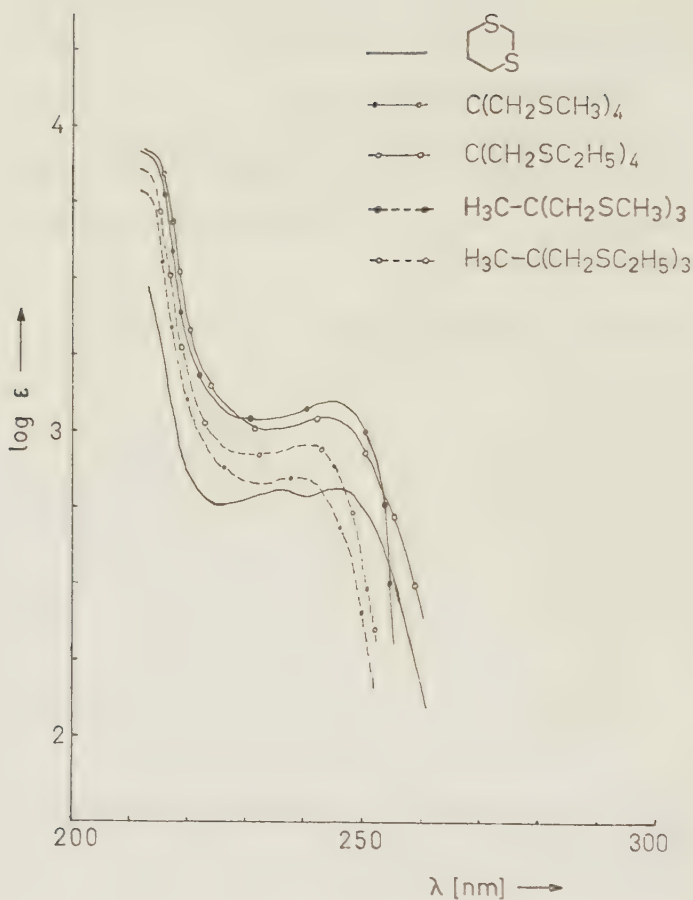
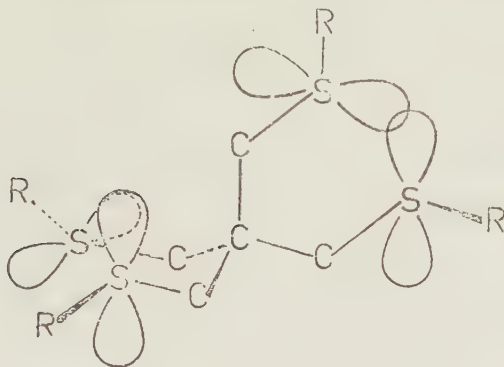


Abb. 17: Vergleich der UV-Spektren 3- und 4-zähliger Liganden mit 1,3-Dithian (in Acetonitril)

Durch die räumliche Ausrichtung im vorgegebenen Neopentylgerüst und die Raumerfüllung der Methyl- und Ethylgruppen ist eine Überlappung von Orbitalen, wie sie schon von BOCK und WAGNER ¹⁴⁷⁾

bei den cyclischen 1.3-Dithioethern diskutiert wurde, auch hier sogar ohne verbrückende Methylengruppen möglich.



R = $-\text{CH}_3$ Tetrakis(methylthiomethyl)methan (34)

R = $-\text{C}_2\text{H}_5$ Tetrakis(ethylthiomethyl)methan (35)

Abb. 18: Orbital-Überlappungsmöglichkeit der vierzähligen Liganden (34,35)

Die UV-Absorptionen der offenkettigen Dithioether, die keine stabilen Quecksilber(I)-Addukte bilden und deren Schwefelatome durch eine bis drei Methylengruppen getrennt sind, liegen deutlich nach kürzeren Wellenlängen verschoben bei etwa 235 nm (39, 156). Der Extinktionskoeffizient ist von $\log \epsilon = 2.6$ bei 1.3.5-Trithian auf $\log \epsilon = 1.7$ erniedrigt, wie aus der folgenden Abbildung Nr. 19 zu ersehen ist.

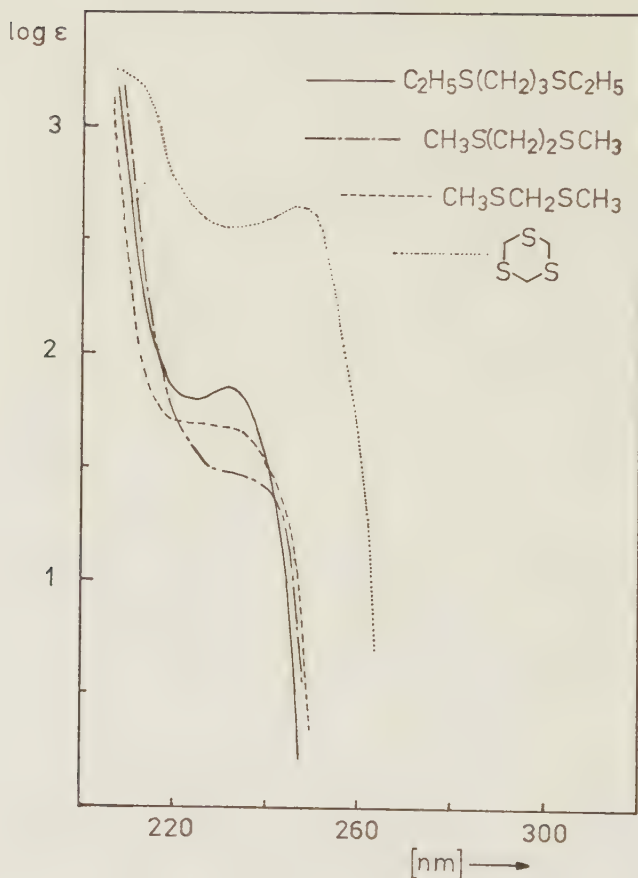


Abb. 19: UV-Spektren cyclischer und offenkettiger
Polythioverbindungen (in Ethanol)

Ähnliche Beobachtungen bezüglich der Verfügbarkeit der freien Elektronenpaare im Dibenzylsulfid anzustellen, ist nicht zweckmäßig, da im fraglichen Bereich von 230 - 280 nm auch das π -System

des Aromaten absorbiert.

Nach den in dieser Arbeit gewonnenen Resultaten, besteht die Möglichkeit abzuschätzen, ob eine Bildung von Quecksilber(I)-Verbindungen wahrscheinlich ist: für cyclische, aliphatische Thioether ist dies möglich, wenn diese noch eine Absorptionsbande über 250 nm besitzen.

Demnach müßte es möglich sein, auch noch mit geeignet substituierten Thiirannen zu stabilen Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen zu gelangen, da diese bei 260 nm absorbieren.

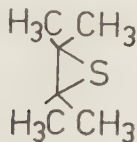
Wie beim unsubstituierten Thiiran gezeigt wurde, ist jedoch die Ringspaltungsreaktion zum Thiol mit nachfolgender Disproportionierung schneller (Abschnitt B. 4.2.).

Gelingt es die Ringöffnungsreaktion durch gehinderte Angriffsmöglichkeiten der Säure Hg_2^{2+} und der Base, Lösungsmittel oder Anion, zu verlangsamen oder zu verhindern, sollte die Bildung von Quecksilber(I)-Verbindungen möglich sein. Ein erster Hinweis für die Richtigkeit dieser Annahme ergab sich aus der Beobachtung von JORDAN ¹⁷⁴⁾, daß die Verbindung



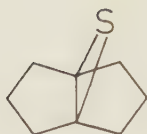
Bicyclo [4.1.0] -7-thiaheptan

mit Quecksilber(I)-Salzlösungen nur langsam disproportionierte. Verbindungen folgender Struktur, deren Ringöffnungsreaktion noch stärker gehindert ist, sollten dann stabile Quecksilber(I)-Addukte bilden.



Tetramethylthiiran

oder



Tricyclo [3.3.1.0^{1.5}] -2-thianonan

7. Untersuchung einiger Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen durch ESCA-Spektroskopie

Die neu dargestellten Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen besitzen an den Schwefelatomen, die an das Quecksilber(I)-Ion koordinieren, eine positive Formalladung. Daher sollten ESCA-Spektren aufgenommen werden, denn nach Untersuchungen von SIEGBAHN und anderen ^{148,158)} konnte zuerst am Element Schwefel gezeigt werden, daß es möglich ist, die experimentell ermittelte Bindungsenergie der 2p-Elektronen mit dem Ladungszustand desselben Atoms zu korrelieren. Für mehr als 80 Verbindungen wurden die Ladungen am Schwefel berechnet und beim Vergleich mit den Bindungsenergien eine lineare Abhängigkeit festgestellt (Abbildung 17).

Für ausgewählte Quecksilber-Addukte aus der Reihe der dargestellten Komplexverbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit Ionisierungsenergien der $2s_{1/2}$ - und $2p_{1/2, 3/2}$ -Elektronen durch Einstrahlung mit der K_{α} -Linie des Aluminiums von 1486.6 eV ermittelt.

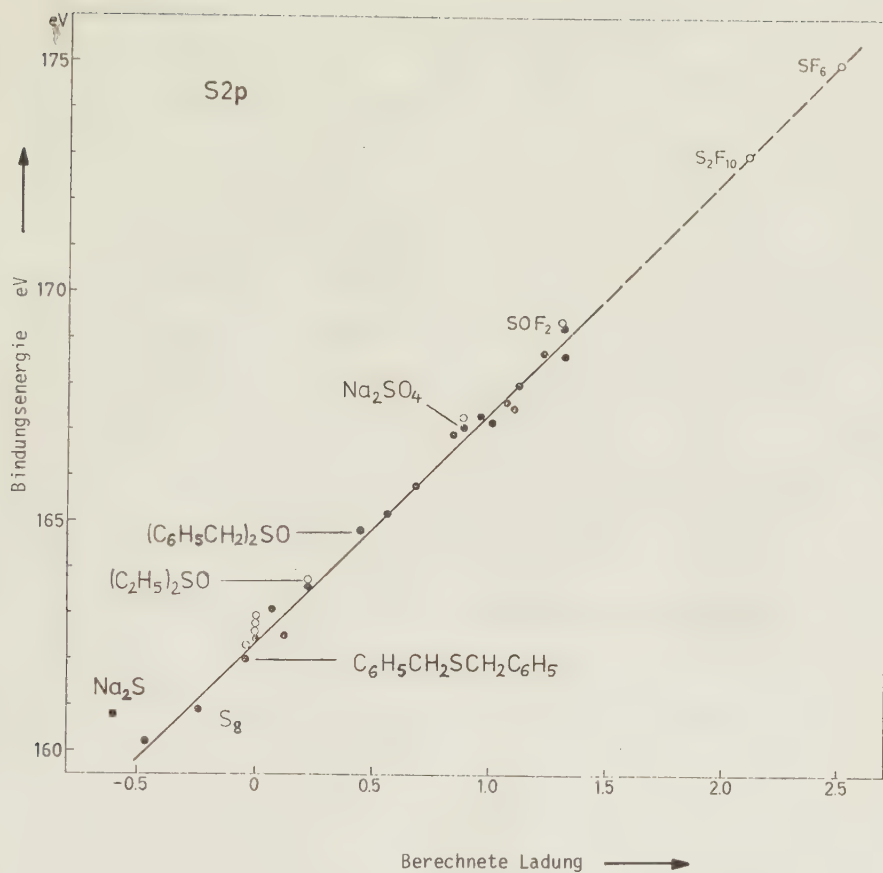


Abb. 20: Korrelation zwischen chemischer Verschiebung (Bindungsenergie der $2p$ -Elektronen) und der formalen Ladung des Schwefelatoms für eine Reihe organischer und anorganischer Schwefelverbindungen

Tabelle 16: Meßergebnisse der ESCA-Spektren einiger Quecksilber-Schwefel-Verbindungen

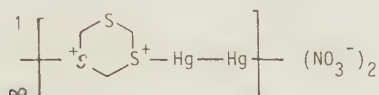
	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2, 3/2}$
$\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$	228.0 eV	164.0 eV
(24a) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$	227.9 eV	164.1 eV
(24b) $\text{Hg}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_2)_2$	228.0 eV	164.2 eV
$\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$	228.2 eV	164.2 eV
(25a) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$	228.0 eV	163.6 eV
(12a) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}$	228.5 eV	164.3 eV
(36a) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3$	228.5 eV	164.5 eV

Als Vergleichswerte sollen folgende Daten dienen ¹⁵⁸⁾:

	$2p_{1/2, 3/2}$
Na_2S	160.8 eV
$\text{Na}_2^+ [\text{S} - \text{SO}_3]^{2-}$	160.9 eV
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	162.4 eV
S_8	162.2 eV
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}^-}{\underset{+}{\text{S}}}-\text{R}$	164.9 eV

Die Bindungsenergie der 3p-Eletronen von ca. 164 eV in den Quecksilber(I)-Addukten läßt den Schluß zu, daß der Ladungszustand des Schwefels in diesen Komplexen etwa dem in einem Sulfoxid entspricht und eine Ladung q von etwa +0.3 bis +0.4 darstellt.

Bei den drei Schwefelatome enthaltenden Verbindungen konnte aufgrund der Bandenform in den ESCA-Spektren durch diese Meßmethode nicht mit Sicherheit der Unterschied nachgewiesen werden, der zwischen einem an das Quecksilber(I)-Ion koordinierenden und einem nichtkoordinierten Schwefelatome besteht, wie er zum Beispiel in diesem Falle wahrscheinlich anzutreffen ist:



C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Durchführung der Elementaranalysen

Quecksilber

Die zu analysierende Substanz wurde in konz. Salpetersäure und Perhydrol aufgeschlossen, das überschüssige H_2O_2 im Wasserbad verkocht und anschließend mit Ammoniumthiocyanat nach VOLLHARD titriert ¹⁶⁸⁾.

Störte die Anwesenheit von Halogenid, wurde nach dem Aufschluß Quecksilber als Sulfid mit Thioacetamid gefällt und gravimetrisch bestimmt.

Schwefel

Zu dieser Bestimmung wurden die Verbindungen mit einem Gemisch von 0.3 g Ethylenglycol/ 3-5 g Natriumperoxid (Fa. Merck, p.a.) in einer PARR-Bombe aufgeschlossen ¹⁶⁹⁾. Schwarze Flocken im Rückstand wurden durch Erwärmen mit Perhydrol in Lösung gebracht. Nach Verdünnen und Neutralisation wurde mit Bariumchlorid-Lösung Sulfat gravimetrisch bestimmt ¹⁶⁹⁾.

Halogenid

Nach Abtrennen des Quecksilbers als Sulfid wurden die Halogenide argentometrisch mit Chromat oder Eosin als Indikator bestimmt.

2. Spektroskopische Messungen

IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 621 oder mit einem Beckman IR-12-Spektralphotometer aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge, als Filme oder in Nujol vermessen. Bei Messungen von CsJ-Preßlingen mußte von Fall zu Fall geprüft werden, ob die Quecksilber(I)-Verbindungen stabil waren. Für die Ausführung der Messungen bedanke ich mich bei Frau Simon und Frau Koschorek.

Im FIR-Bereich wurden die Proben mit einem Fourier-Spektrometer Polytec FIR-30 als Polyethylenpreßlinge untersucht, und zwar im Bereich von

50-450 cm^{-1} . Für diese Messungen danke ich Herrn Dipl.-Chem. G. Pajonk.

Raman-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Cary, Modell 82, aufgenommen. Die Probenanregung erfolgte durch einen Krypton-Ionen-Laser Spectra Physics 164, mit einer Erregerwellenlänge von 647.1 nm. Den Herren Dipl.-Chem. G. Bauer und W. Haegler danke ich bestens für die Aufnahme der zahlreichen Spektren.

Massenspektren wurden mit Spektrometern der Firma Varian MAT, Modell CH-4B (EFO-4B Quelle) bzw. Modell CH-5 (IXE-5 Quelle) (70 eV) aufgenommen. Herrn Dr. Merbach vom Anorganischen Institut und Herrn Günther vom Organischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die Messungen.

^1H -NMR-Spektren wurden mit einem 60 MHz-Gerät der Firma JEOL, Tokio, im Organischen Institut, Erlangen, dankenswerterweise von Frau Meloch aufgenommen.

UV-Spektren wurden an einem Beckman DK-2A-Gerät von Acetonitril-, Cyclohexan- und Ethanol-Lösungen erhalten.

ESCA-Spektren wurden an einem Gerät der Firma AEI, Japan, ES-100, mit der Erreger-Linie $\text{Al}_{K\alpha} = 1486.6 \text{ eV}$ gemessen. Hierfür bedanke ich mich bestens bei Herrn Prof. Dr. W. Beck und Herrn Dipl.-Chem. K. Schlöter vom Anorganischen Institut der Universität München.

Pulveraufnahmen wurden in einer Guinier-de-Wolf-II-Kamera der Firma Nonius unter Verwendung von $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (35 kV, 20 mA) am Siemens-Kristalloflex 4 hergestellt. Einkristallaufnahmen wurden mit Weissenberg-kameras der Firma Nonius, Delft, Explorer der Firma Stoe und an Precession-kameras der Firma Nonius angefertigt. Die Auswertung erfolgte nach den üblichen Methoden. Intensitätsmessungen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer (Hilger & Watts, Typ Y 290, Steuerung über PDP 11/45) mit durch Graphiteinkristall monochromatisierter $K\alpha$ -Molybdänstrahlung ($\lambda = 70.926 \text{ pm}$)

ausgeführt. Berechnungen liefen auf der CD 3300 der Firma Control-Data des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg. Für die Ausführung dieser Arbeiten bedanke ich mich besonders bei Herrn Dr. G. Liehr und Herrn Ludwig.

3. Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.1. Quecksilbersalze

Als Quecksilber(II)-Salzlösungen wurden ethanolische Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid, -bromid und -iodid (Fa. Merck, p.a.) mit einem Gehalt von etwa 50-150 mmol verwendet.

Quecksilber(I)-Salze:

Quecksilber(I)-dinitrat-Lösungen wurden bereitet durch Auflösen von etwa 100 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Fa. Merck, p.a.) in einem Gemisch von 1000 ml Methanol und 50 ml konz. Salpetersäure. Nach 24 Stunden Rühren filtrierte man vom Ungelösten ab und bewahrte die Lösung in einer braunen Flasche, die metallisches Quecksilber als Bodenkörper enthielt auf.

Quecksilber(I)-dichlorat(VII)-Lösungen wurden erhalten durch Auflösen von 50 g HgO (Fa. Merck, p.a.) und 60 g elementarem Quecksilber in einem Gemisch von 100 ml Chlor(VII)-säure und 400 ml Methanol ¹⁵⁹).

Quecksilber(I)-hexafluorsilikat wurde aus Quecksilber(I)-carbonat hergestellt. Hg_2CO_3 wurde durch Fällung mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus einer gesättigten Quecksilber(I)-dinitrat-Lösung erhalten. Nach kurzem Waschen mit Wasser wurde die zitronengelbe Substanz in möglichst wenig 30% Hexafluorkieselsäure gelöst. Beim Einengen der Lösung bei Raumtemperatur kristallisierten durchsichtige Nadeln der Zusammensetzung $\text{Hg}_2\text{SiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aus, die in Methanol gut löslich waren.

Auf die für $\text{Hg}_2\text{SiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ beschriebene Weise wurden noch Quecksilber(I)-trifluoracetat ¹⁶⁰) und -trichloracetat ¹⁶¹) erhalten.

Die Quecksilber(I)-Salze der Mono- und Dichloressigsäure waren aus verdünnten Quecksilber(I)-dinitrat-Lösungen als reine Verbindungen zu erhalten.

3.2. Darstellung der Schwefel-Liganden

Eine Anzahl von Schwefel-Liganden konnte vom Chemikalienhandel (Aldrich, Merck) bezogen werden. Diese Verbindungen wurden nach einfachen Reinigungsoperationen und spektroskopischer Prüfung auf ihre Identität eingesetzt.

Die in Tabelle 16 aufgeführten Substanzen wurden nach den in den Literaturzitataten angegebenen Methoden dargestellt. Soweit notwendig, wurden neue Verfahren ausgearbeitet, die im Folgenden als allgemein anwendbare Arbeitsmethoden beschrieben sind.

Verfahren A: Ringschlußreaktionen wurden in einem nach VÖGTLE ^{170, 171)} abgeänderten Verfahren nach dem Verdünnungsprinzip durchgeführt. Dadurch konnten nicht nur schwer zugängliche Makrozyklen (16, 18, 19) erhalten werden, sondern auch die Ausbeuten bei der Darstellung kleiner Ringe (23, 24, 26) wesentlich erhöht werden.

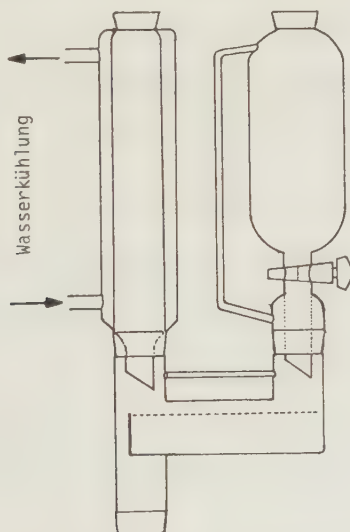


Abb. 16: Aufsatz zur Verdünnungsapparatur

In einem 1 l-Tropftrichter mit Druckausgleich wurden das zur Thioethersynthese benötigte Dihalogenid in 800 ml Ethanol, in einem zweiten das Dinatriumsalz des Dithiols in 800 ml Ethanol gelöst. In einem 4 l-Dreihalskolben war 1.5 l Ethanol vorgelegt. Nach beginnendem Kochen unter Rückfluß werden die Reaktanden durch langsames Zutropfen in einen mit einer Einschmelzung versehenen Anschützaufsatz mit aufgestecktem Rückflußkühler durch das kondensierende Lösungsmittel in die intensiv gerührte Lösung im Kolben gespült.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden die Verbindungen (2, 4, 5, 23, 24, 26) durch Destillation gereinigt, die Makrozyklen (16, 18, 19) nach chromatographischer Trennung über eine neutrale Aluminiumoxidsäule umkristallisiert.

Verfahren B: Cyclische Thioketale (27, 28, 29) wurden durch Reaktion von 1,2-Ethandithiol mit der entsprechenden Carbonyl-Komponente unter Katalyse von wenigen Kristallen p-Toluolsulfonsäure in Benzol durch Kochen unter Rückfluß am Wasserabscheider dargestellt (131, 132). Nach Entfernen des Lösungsmittels konnten die cyclischen Thioketale nahezu quantitativ gewonnen und destilliert werden.

Verfahren C: Offenkettige Mono- und Dithioether (9 - 15, 17, 30 - 33) wurden nach der allgemeinen WILLIAMSON - Synthese ^{162, 163}) gemäß der Gleichung



in wasserfreiem Methanol erhalten. Die Produkte wurden je nach deren physikalischen Konstanten durch Umkristallisation in Methanol, Ethanol oder Benzol oder durch Destillation gereinigt.

Verfahren D: Polyfunktionelle Thioether mit Neopentylgerüst (34 - 37)¹⁶⁷⁾
wurden durch Reaktionen im Einschlußrohr (100 ml) unter den in Tabelle 18 angegebenen Bedingungen erhalten. Dabei wurde das entsprechende Mercaptan (10-20 ml) als Lösungsmittel verwendet.

3.3. Darstellung von fluorierten Thioethern

Perfluorthiolan (20)

Diese Substanz wurde durch Reaktion von Tetrafluorethylen mit Schwefel unter Katalyse von Iod nach einem patentierten Verfahren hergestellt ¹²⁰⁾. Tetrafluorethylen wurde aus Tetrafluordibromethan nach folgendem Verfahren der Firma Hoechst, Werk Gendorf, erhalten.

In einem 50 ml-Kolben, der mit Tropftrichter, Thermometer, Rührer und Rückflußkühler ausgestattet ist, werden zu einer Suspension von 50 g (0.76 M) Zinkstaub in 150 ml Methanol unter Rühren bei 30 - 35°C 130 g (0.5 M) Tetrafluordibromethan (Kp. 47°) so zugetropft, daß die Reaktion lebhaft in Gang bleibt. Das entweichende Tetrafluorethylen wird zur Entfernung von Methanol und Tetrafluordibromethan nacheinander durch den aufgesetzten Kühler, eine auf -70° gekühlte Falle, sowie einen CaCl_2 -Turm geleitet und in einer mit Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen.

Ausbeute: ca. 40 g $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ (Kp. -78°) (40% d. Theorie).

In ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Einschlußrohr (500 ml), das eine Mischung von 13 g (0.4 M) feinverteiltem Schwefel, 25 ml Tetrachlorkohlenstoff und 0.1 g Iod enthält, werden ca. 40 g (0.4 M) Tetrafluorethylen kondensiert. Die verschlossene Ampulle wurde in einen Autoklaven mit 20 bar Gegendruck vier Stunden auf 150° erhitzt. Pro Ansatz wurden ca. 6 g einer zwischen 40 und 50° siedenden Fraktion gesammelt. Die Vereinigung zweier solcher Fraktionen ergab 5 g Perfluorthiolan, das zwischen 40-43° siedete und noch etwa 5% (chromatographisch bestimmt) 1.4-Perfluordithian (Kp. 81°) enthielt. Die farblose, wasserklare

leichtbewegliche Flüssigkeit war sehr leicht flüchtig, hatte einen kaum wahrnehmbaren Geruch und mischte sich gut mit Wasser, Methanol und Benzol.

1.1.1.8.8.8-Hexafluor-3.6-dithiaoctan (22)

Zur Darstellung löst man 21.1 g (100 mM) 1.1.1-Trifluoriodethan und 6.9 g (50 mM) Dinatriumethandithiolat in 50 ml absolutem Ethylen-glykoldimethylether. Nach drei Stunden Rühren bei 40° wird bei der Destillation aus dem Lösungsmittel (Kp. 162°) eine Fraktion aufgefangen, die einer zweiten Destillation unterworfen wird. Bei 123-125° erhält man 7 g leicht bewegliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit.

Ausbeute: 54% der Theorie

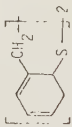
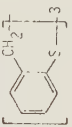
MS(70 eV): m/e = 258 (100%, M⁺); 190 (38, M⁺ -CF₃); 175 (30, M⁺ -CH₂CF₃);
143 (75, M⁺ -SCH₂CF₃); 129 (58, M⁺ -CH₂SCH₂CF₃).

Tabelle 17: Dargestellte Liganden

Tabelle 17: Dargestellte Liganden

Verbindung	Summenformel	Rel. Mol.- Masse	Analysen gef. (ber.) %	Schmelzpunkt/ Siedepunkt	Referenz od. Verfahren
	C_2H_4S (2)	74.1	C 49.4 (48.60) H 8.2 (8.16) S - (43.24)	Kp: 92.5°	97-100, 173
	$C_3H_6S_2$ (4)	102.2	C 59.4 (59.25) H 9.5 (9.86) S 31.2 (31.37)	Kp: 170-142	A, 172
	$C_4H_8S_2$ (5)	132.2	C 45.2 (45.41) H 6.3 (6.10) S 48.7 (48.49)	Fp: 31.5° Kp: 103-105/16 Torr	105
	$C_5H_{10}S_2$ (6)	114.2	C 62.9 (63.10) H 8.9 (9.32) S 28.2 (28.07)	Kp: 138-140°	C
	$C_6H_{12}S_2$ (7)	148.2	C 72.7 (72.93) H 5.4 (5.44) S 21.4 (21.63)	Kp: 51-53°/1-2 Torr	173
	$C_7H_{14}S_2$ (8)	168.2	C 72.8 (72.93) H 5.6 (5.44) S 21.5 (21.63)	Fp: 32-34° Kp: 115°/12 Torr	174
	$C_{13}H_{18}S_2$ (10)	232.4	C 67.4 (67.2) H 5.23 (5.20) S 27.7 (27.59)	Kp: 149°/10 ⁻² Torr	C
	$C_{14}H_{18}S_2$ (11)	246.7	C 68.1 (68.22) H 5.7 (5.72) S 26.1 (26.02)	Fp: 63-64° Kp: 235-242°, 120°/0.1 Torr	C, 175
	$C_{14}H_{14}S_2$ (12)	214.3	C 78.4 (78.45) H 6.6 (6.59) S 15.0 (14.96)	Fp: 49-53° (aus Methanol)	C
	$C_{15}H_{18}S_2$ (14)	274.4	C 70.2 (70.02) H 6.6 (6.61) S 23.2 (23.36)	Fp: 45° (aus Methanol)	C
	$C_{16}H_{18}S_2$ (15)	242.4	C 79.5 (79.28) H 7.4 (7.48) S 13.1 (13.23)	Kp: 150°/10 ⁻² Torr	C

Fortsetzung von Tabelle 17:

Verbindung	Summenformel	Rel. Mol.- Masse ber.	Analysen gef. (ber.): C H S	Schmelzpunkt Siedepunkt	Referenz od. Verfahren
	(16) $C_{16}H_{18}S_2$	272.4	70.3 (70.54) 5.9 (5.92) 22.3 (23.54)	Fp: 223-225°	A, 170, 171
β -C ₁₂ -S- β	(17) $C_{13}H_{12}S$	200.3	77.9 (77.95) 5.7 (6.04) 16.1 (16.00)	Fp: 62°	C
	(18) $C_{14}H_{12}S_2$	244.4	68.9 (68.81) 5.0 (4.95) 26.2 (25.24)	Fp: 152-154°	A, 176, 177
	(19) $C_{21}H_{18}S_3$	366.6	68.8 (68.81) 5.1 (4.95) 26.4 (26.24)	Fp: 196-198°	A, 176, 177
	(20) C_4F_8S	232.1	20.8 (20.70) - - 13.5 (13.81)	Kp: 40-41°	120
$(CF_3)_2C=CH_2-S-CH_2-CH_2-S-$	(22) $C_6F_8H_4S_2$	258.2	27.8 (27.91) 3.2 (3.12) 25.0 (24.9)	Kp: 123-125°	Abschnitt C.3.3.
	(23) $C_4H_8S_2$	120.24	40.0 (39.96) 6.9 (6.70) 53.0 (53.33)	Fp: 113° Kp: 107°/23 Torr	A
	(24) $C_4H_8S_2$	120.2	40.2 (39.96) 6.8 (6.70) 53.5 (53.33)	Fp: 53-55°	A, 179
	(25) $C_3H_6S_3$	138.3	26.2 (26.02) 4.3 (4.37) 69.3 (69.6)	Fp: 216-217° (subl.)	180
	(26) $C_3H_6S_2$	106.2	33.8 (33.92) 5.7 (5.60) 60.2 (60.38)	Kp: 175°, 63°/12 Torr	A, 130

Fortsetzung von Tabelle 17:

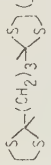
Verbindung	Summenformel	Rel. Mol.- Masse ber.	Analysen gef. (ber.)%	Schmelzpunkt Stadepunkt	Referenz od. Verfahren
	$C_9H_{10}S_2$ (27)	182.3	C 59.8 (59.29) H 5.4 (5.53) S 35.3 (35.17)	Kp: 149-150°	B, 131, 132
	$C_{23}H_{16}S_2$ (28)	252.5	C 43.9 (42.8) H 6.5 (6.39) S 50.3 (50.80)	Kp: 128°/10 ⁻² Torr	B, 131, 132
	$C_7H_{12}S_2$ (29)	160.3	C 51.5 (52.55) H 7.2 (7.54) S 40.2 (40.0)	Kp: 119°/12 Torr	B, 131, 132
R-S-CH ₂ -S-R R = CH ₃	$C_3H_8S_2$ (30)	108.2	C 35.4 (33.30) H 7.3 (7.45) S 59.4 (59.25)	Kp: 148-145°/760 Torr 48-50°/15 Torr	C
R=C ₂ H ₅	$C_5H_{12}S_2$ (31)	136.3	C 44.2 (44.06) H 8.7 (8.97) S 47.2 (47.05)	Kp: 73-76°/14 Torr	C
R-S-(C ₂ H ₅) ₂ -S-R R=C ₂ H ₅	$C_7H_{10}S_2$ (32)	122.2	C 59.1 (59.30) H 8.3 (8.24) S 52.6 (52.46)	Kp: 83°/14 Torr	C
R=C ₂ H ₅	$C_9H_{14}S_2$ (33)	150.3	C 47.7 (47.94) H 9.5 (9.39) S 42.8 (42.65)	Kp: 118-119°/15 Torr	C
C(C ₂ -S-R) ₄ R=CH ₃	$C_9H_{20}S_4$ (34)	256.5	C 42.2 (42.14) H 7.8 (7.85) S 50.0 (50.11)	Kp: 120-123°/10 ⁻² Torr	D, 167
R=C ₂ H ₅	$C_{13}H_{28}S_4$ (35)	312.5	C 49.8 (49.94) H 9.1 (9.03) S 41.0 (41.03)	Kp: 170-172°/10 ⁻² Torr	D, 167
	$C_8H_{16}S_3$ (36)	210.4	C 45.3 (45.66) H 8.7 (8.62) S 45.9 (45.71)	Kp: 130°/10 ⁻² Torr	D, 167
R=C ₂ H ₅	$C_{11}H_{22}S_3$ (37)	252.5	C 52.4 (52.32) H 9.4 (9.58) S 38.0 (38.09)	Kp: 155-157°/11 Torr	D, 167

Tabelle 18: Darstellung und Charakterisierung der drei- und vierzähligen Thioether mit Neopentylgerüst (Verfahren D)

Verbindung	Sulfen- formel rel. Mol.- Masse, ber.	Einwaage an Halogenid	Mercaptid	Ausbeute (%d. Theorie)	n_D^{20}	$^1\text{H-NMR}$ in CCl_4 , TMS	MS (70 eV)
$\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_4$ (34)	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{S}_4$ 255.5	8.1g (21 mM) $\text{C}(\text{Cl}_2\text{Br})_4$	6.6g (95 mM) NaSCH_3	4.2g (78%)	1.5746	7.85 (s, 12H); 7.2 (s, 8H)	m/e = 256 (100% , M^+) 241 (50% , $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$, $\text{m}^*256.8$) 205 (1% , $\text{M}^+ - \text{SCCH}_3$); 155 (1% , $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{SCH}_3$);
$\text{C}(\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ (35)	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{S}_4$ 312.5	6.8g (17.5 mM) $\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_4$	6g (70 mM) NaSC_2H_5	4.5g (82%)	1.5482	7.4 (s, 6H); 7.5 (q, 8H) 7.8 (t, 12H)	m/e = 312 (3% , M^+) 263 (100% , $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{m}^*265.7$) 192 (12% , $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{SC}_2\text{H}_5$) 189 (15% , $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{SC}_2\text{H}_5$)
$\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3$ (36)	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}_3$ 210.4	5.8g (33 mM) $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$	22g (300 mM) NaSCH_3	4.2g (60%)	1.2	8.95 (s, 3H); 7.85 (s, 5H); 7.40 (s, 6H)	m/e = 210 (100% , M^+) 185 (7% , $\text{M}^+ - \text{CH}_3$); 163 (2% , $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$); 149 (15% , $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_3$);
$\text{H}_3\text{CC}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_3)_3$ (37)	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{S}_3$ 252.2	4.2g (14 mM) $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$	6g (70 mM) NaSC_2H_5	3.5g 95%	1.5193	8.96 (s, 3H); 8.80 (t, 5H); 7.47 (q, 6H); 7.44 (s, 6H);	m/e = 252 (100% , M^+) 225 (100% , $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$); 191 (1% , $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$); 177 (2% , $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{SC}_2\text{H}_5$); 161 (15% , $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{SC}_2\text{H}_5$);

3.4. Darstellung der Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen

Allgemeine Arbeitsweise:

Bei allen Darstellungen der Quecksilber(I)-Addukte mit Ausnahme der drei- und vierzähligen Liganden (34-37) mußte ein Überschuß an Quecksilber(I)-Salzonen in der Lösung vorliegen. War diese Bedingung nicht erfüllt, war nach kurzer Zeit Disproportionierung zu Quecksilber(II)-Ion und Abscheidung von elementarem, feinverteiltem Quecksilber zu beobachten. Um einen lokalen Überschuß von Ligand zu vermeiden, wurden etwa 0.5 g des Liganden in 100-200 ml Methanol, Methylenchlorid oder Benzol gelöst und in Vorrat gehalten.

In einem 300 ml Becherglas wurde der Boden mit etwa 30-50 ml gesättigter, methanolischer Quecksilber(I)-dinitrat-Lösung bedeckt. Darüber überschichtete man vorsichtig reines Methanol. Darauf läßt man langsam 50 - 100 ml der verdünnten Ligandlösung an der Gefäßwand einfließen. Im Verlauf der Diffusion der Lösungen ineinander bilden sich nach 2 - 12 Stunden unter dem Mikroskop sichtbare, ganz feine Kristalle. Längeres Stehenlassen der Lösungen, nochmalige Ligandzugabe, Variation der Konzentrationen und der Temperatur ließen keinen Effekt auf ein günstigeres Kristallwachstum erkennen. Mit einigen Thioethern (12, 23, 26) waren auch kristalline Substanzen zu erhalten, indem man eine wäßrige Quecksilber(I)-dinitrat-Lösung mit einer verdünnten Benzol- und Methylenchlorid-Lösung überschichtete.

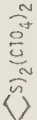
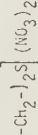
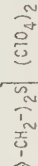
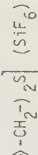
In zahlreichen Kristallzüchtungsversuchen in Gelen aus Kieselsäure, Cellulosederivaten und Sephadex wurden keine verbesserten Bedingungen zur Kristallbildung gefunden, da die Quecksilber(I)-Salze in diesen Gelen weniger stabil waren als in methanolischer Lösung.

Manche Verbindungen (8, 9, 10, 11, 12) zeigten in Anwesenheit eines Überschusses an Ligand Löslichkeit als Komplex; jedoch waren nur die Komplexe

der drei- und vierzähligen Liganden (34-37) längere Zeit stabil und disproportionierten nicht. In der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Lösungsmittel waren die Quecksilber(I)-Addukte unlöslich.

Die in Tabelle 19 angegebenen Schmelzpunkte sind meist von einer vorangehenden Zersetzung begleitet. Die Verbindungen sind bei Temperaturen über 50° unbeständig, wobei die Nitrat-Verbindungen meist langsamer zerfallen als die leichter zersetzlichen Chlorat(VII)-Verbindungen, die in der Wärme oft heftig explodieren. Zur weiteren Charakterisierung der Verbindungen wurden, soweit möglich, die gefundenen Wellenzahlen der ν_{HgHg} aus den Ramanspektren angegeben.

Tabelle 19: Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen

	Summenformel	rel. Mol.- massen ber.	Analysen gef. (ber.)				Schmelzpunkt	Hg-Hg (cm ⁻¹)
			Hg	C	H.	N		
(2a) 	$\text{Hg}_2(\text{S-diamantylidene})_2(\text{NO}_3)_2$	673.4 (59.57)	59.6 (10.70)	10.5 (1.80)	1.9 (4.16)	3.9 (9.52)	85° (Zers.)	164
(5a) 	$\text{Hg}_2(\text{S-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methylidene})_2(\text{NO}_3)_2$	(657) _n	(61.02)	(9.14)	(1.22)	(4.26)	(9.75)	163
(5b) 	$\text{Hg}_2(\text{S-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methylidene})_2(\text{C}_{10}\text{H}_4)_2$	864.4	46.2 (46.40)	-- (13.89)	-- (1.86)	-- (3.79)	explodiert beim Erhitzen	166 178
(12a) 	$\text{Hg}_2[(1,4\text{-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methyl)benzene}]_2(\text{NO}_3)_2$	738.4	54.4 (54.25)	22.5 (22.74)	1.5 (1.91)	3.6 (4.34)	185°	173
(12b) 	$\text{Hg}_2[(1,4\text{-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methyl)benzene}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_4)_2$	814.3	49.5 (49.26)	20.4 (20.65)	1.3 (1.73)	-- (3.93)	160° (Zers.) lichtempfindlich	--
(12c) 	$\text{Hg}_2[(1,4\text{-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methyl)benzene}]_2(\text{SiF}_6)_2$	757.6	52.8 (52.95)	22.3 (22.19)	1.8 (1.86)	-- (4.23)	120° (Zers.) lichtempfindlich	--

Fortsetzung von Tabelle 19: Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen

(13a)	$\text{Hg}_2 \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-S-} \right)_2 \text{CH}_2 \left(\text{NO}_3 \right)_2$	$\left(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Hg}_2\text{S}_2 \right) \left(\text{NO}_3 \right)_2$	795.5	51.4 (51.07)	22.8 (22.93)	2.1 (2.05)	3.3 (3.56)	8.0 (8.16)	160° (Zers.)	155
(13b)	$\text{Hg}_2 \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-S-} \right)_2 \text{CH}_2 \left(\text{ClO}_4 \right)_2$	$\left(\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Hg}_2\text{S}_4 \right) \left(\text{ClO}_4 \right)_2$	1120.8	35.9 (35.79)	31.9 (32.15)	2.9 (2.88)	-	11.6 (11.44)	130° (Zers.)	-
(23a)	$\text{Hg}_2 \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-S-} \right)_2 \left(\text{NO}_3 \right)_2$	$\left\{ \left(\text{C}_4\text{H}_8\text{Hg}_2\text{S}_2 \right) \left(\text{NO}_3 \right)_2 \right\}_n$	(645.4) _n	62.3 (62.15)	6.8 (7.44)	0.9 (1.25)	4.4 (4.34)	10.1 (9.94)	150° (Zers.)	145
(23b)	$\text{Hg}_2 \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-S-} \right)_2 \left(\text{ClO}_4 \right)_2$	$\left(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Hg}_2\text{S}_4 \right) \left(\text{ClO}_4 \right)_2$	840.4	47.7 (47.72)	11.5 (11.43)	2.0 (1.92)	-	15.4 (15.26)	160° (Zers.)	149 138
(24a)	$\text{Hg}_2 \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-S-} \right)_2 \left(\text{NO}_3 \right)_2$	$\left\{ \left(\text{C}_4\text{H}_8\text{Hg}_2\text{S}_2 \right) \left(\text{NO}_3 \right)_2 \right\}_n$	(645.4) _n	62.0 (62.16)	7.6 (7.44)	1.4 (1.25)	4.3 (4.34)	9.5 (9.93)	150° (Zers.)	149
(24b)	$\text{Hg}_2 \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-S-} \right)_2 \left(\text{ClO}_4 \right)_2$	$\left(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Hg}_2\text{S}_4 \right) \left(\text{ClO}_4 \right)_2$	840.4	47.6 (47.72)	11.3 (11.43)	2.0 (1.92)	-	15.5 (15.26)	150° (Zers.)	144
(25a)	$\text{Hg}_2 \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-S-} \right)_2 \left(\text{NO}_3 \right)_2$	$\left\{ \left(\text{C}_3\text{H}_6\text{Hg}_2\text{S}_2 \right) \left(\text{NO}_3 \right)_2 \right\}_n$	(663.5) _n	60.7 (60.47)	5.4 (5.46)	0.6 (0.91)	3.7 (4.22)	14.2 (14.49)	150° (Zers.)	147
(26a)	$\text{Hg}_2 \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-S-} \right)_2 \left(\text{NO}_3 \right)_2$	$\left\{ \left(\text{C}_3\text{H}_6\text{Hg}_2\text{S}_2 \right) \left(\text{NO}_3 \right)_2 \right\}_n$	(631.3) _n	63.4 (63.54)	5.3 (5.70)	1.1 (0.96)	4.1 (4.45)	10.2 (10.17)	120° (Zers.)	158

Fortsetzung Tabelle 19: Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen

	Summenformel	rel. Mol.- massen ber.	Analysen gef. (ber.)				Schmelzpunkt	Hg-Hg (cm ⁻¹)
			Hg	C	H	N		
(26b) 	$(C_{10}H_{12}Hg_2S_4)(ClO_4)_2$	812.2	49.9 (49.37)	8.8 (8.97)	1.5 (1.49)	--	15.9 (15.79)	152
(27a) 	$\{(C_9H_{10}Hg_2S_2)(NO_3)_2\}_n$	(707.5) _n	56.4 (56.69)	15.1 (15.27)	1.3 (1.42)	3.8 (3.57)	9.1 (9.06)	181 166
(27b) 	$(C_{18}H_{20}Hg_2S_4)(ClO_4)_2$	964.6	43.1 (41.58)	20.9 (22.41)	1.9 (2.05)	--	12.4 (13.29)	181 162
(28b) 	$(C_9H_{16}Hg_2S_4)(ClO_4)_2$	852.5	47.2 (47.05)	12.3 (12.68)	1.8 (1.89)	--	15.2 (15.04)	174 lichtempfindl. 169
(31b) 	$\{(C_9H_{18}Hg_2S_4)(ClO_4)_2\}_n$	(856.5) _n	46.84 (46.84)	12.55 (12.62)	2.37 (2.35)	--	15.20 (14.97)	162
(35b) 	$\{(C_9H_{22}Hg_2S_4)(ClO_4)_2\}_n$	(912.6) _n	44.02 (43.95)	17.21 (17.11)	3.1 (3.09)	--	14.20 (14.05)	154

Fortsetzung von Tabelle 19: Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen

(34a)	$\text{Hg}_4(\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_4)(\text{NO}_2)_4$	$\{(\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Hg}_4\text{S}_4)(\text{NO}_2)_4\}_n$	61.5 (61.40)	8.32 (8.27)	1.62 (1.54)	4.2 (4.28)	9.9 (9.81)	95° (Zers.)	158
(35a)	$\text{Hg}_4(\text{C}(\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2)_4$	$\{(\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{Hg}_4\text{S}_4)(\text{NO}_2)_4\}_n$	59.2 (59.02)	11.3 (11.46)	2.1 (2.07)	4.2 (4.11)	9.5 (9.41)	130° (Zers.)	152
(36a)	$\text{Hg}_2(\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3)(\text{NO}_2)_2$	$\{(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Hg}_2\text{S}_3)(\text{NO}_2)_2\}_n$	54.69 (54.53)	13.18 (13.06)	2.63 (2.47)	3.89 (3.81)	13.1 (13.07)	110° (Zers.)	172 130

D. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Im Rahmen dieser Arbeit wurden präparative, spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen durchgeführt, um das Verhalten der Metall-Metall-Bindung im Quecksilber(I)-Ion bei Koordination von Schwefel-Donatoren zu untersuchen.

Die Bindung zwischen Quecksilber und Schwefel ist durch die geringe Löslichkeit der Hg-S-Verbindungen ($K_L(\text{HgS}) = 10^{-51}$)^{8,9)} und deren hohe Bildungskonstanten^{6,7)} ausgezeichnet. Dieser Sachverhalt ist auch von ökologischer Bedeutung. Das Quecksilber(I)-Ion bildet aber nur in engen Bereichen der Donorstärke von Liganden stabile Verbindungen, wie bei den Untersuchungen am System Quecksilber(I)-Stickstoff gezeigt wurde^{72,74)}.

In dieser Arbeit konnte entgegen negativen Voraussagen⁷⁶⁾ gezeigt werden, daß es doch möglich ist, stabile Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen zu isolieren¹⁶⁴⁻¹⁶⁷⁾.

Bei der Auswahl der untersuchten Schwefel-Donatoren waren Überlegungen zur Basizität, wie sie bei Stickstoff-Liganden angestellt wurden, nicht anwendbar. Es wurde vielmehr nach Möglichkeiten gesucht, durch Veränderung der Umgebung des Schwefelatoms dessen Donizität zu beeinflussen.

Es konnten als obere Grenze, mit zu starker Donizität, als Beispiele die aliphatischen Thioether mit ihrer charakteristischen Disproportionsreaktion untersucht werden. Zu geringe Donorfähigkeit, als Untergrenze zur Bildung stabiler Quecksilber(I)-Komplexe, wiesen die fluorierten Thioether auf.

Symmetrische Nachbarschaft von Benzylgruppen oder die

1.3-Nachbarstellung von zwei Schwefelatomen in geeignet fixierter Konformation erwiesen sich als günstig zur Stabilisierung des Quecksilber(I)-Ions.

Der Bindungswinkel am Schwefel im gespannten Vierring verändert die Energielage der Orbitale des Donators in geeigneter Weise und kann ebenfalls die Bildung stabiler Quecksilber(I)-Addukte ermöglichen.

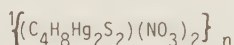
Am Beispiel drei- und vierzähliger Thioether mit dem Neopentylgerüst konnte gezeigt werden, wie die räumliche Ausrichtung durch das Kohlenstoffgerüst eine den 1.3.-Dithioverbindungen ähnliche Donatoranordnung geschaffen hatte, die die Bildung stabiler Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen ermöglichte.

Neuere Überlegungen über UV- und UPS-Spektren und Betrachtung der Orbitalasymmetrie konnten helfen, die Unterschiede der Reaktionen der 1.3-Dithioether mit den Quecksilber(I)-Salzen zu erklären.

Auf der Grundlage dieser Gesichtspunkte wurde eine Anzahl neuer Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen (Tabelle 19) isoliert, die durch Elementaranalysen, IR-, Raman- und ESCA-Spektren charakterisiert wurden.

Weiterhin wurden zahlreiche Versuche unternommen, für röntgenographische Untersuchungen brauchbare Kristalle zu gewinnen.

Von der Verbindung (1.3-Dithian)diquecksilber(I)-dinitrat,



gelang es eine Strukturbestimmung durchzuführen.

Die Elementarzelle dieser Verbindung enthält vier Formeleinheiten in der Anordnung gewinkelter Ketten aus 1.3-Dithian-Molekülen und Quecksilber(I)-Ionen. (Abb. 10).

Der beobachtete Hg-Hg-Abstand von 253 pm liegt in dem bisher angetroffenen Bereich von 248 bis 255 pm. Die beiden Quecksilberatome des $^+Hg-Hg^+$ -Ions weisen unterschiedliche Koordination an die Sauerstoffatome der

Nitrat-Ionen und die Schwefelatome auf. So ist es zu erklären, daß das Hg-Atom mit dem größeren Hg-S-Abstand von 258 pm geringere Abstände zu den Sauerstoffatomen besitzt, das Hg-Atom mit dem geringeren Hg-S-Abstand von 249 pm in größerer Entfernung zu den Sauerstoffatomen liegt. Die starke Annäherung der O-Atome der Nitrationen an ein Quecksilberatom der Hg_2 -Gruppe läßt auch die Abweichung von der zu erwartenden linearen Koordination Hg-Hg-S (138° bzw. 174°) verständlich werden.

Bei einigen Quecksilber(I)-Addukten konnten durch Vergleich der Spektren Zuordnungen erstellt werden, da die freien Liganden spektroskopisch genau untersucht waren. Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindungen konnten nur Festkörperschwingungsspektren erhalten werden.

Um Aussagen über die Ladungsverteilung zwischen Quecksilber- und Schwefelatomen in den neuen Verbindungen machen zu können, wurden ESCA-Spektren einiger Quecksilber(I)-Schwefel-Komplexe aufgenommen. So zeigten die Messungen, daß die Schwefelatome in diesen Verbindungen eine positive Ladung wie die Sulfoxide von etwa $q = + 0.3$ bis $+ 0.4$ tragen.

E. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S :

- 1) Y.S.WONG, P.C.CHIEH u. A.J.CARTY
Canad.J.Chem. 51, 2597 (1973).
- 2) Y.HOJO, Y.SUGIURA u. H.TANAKA
J.Inorg.Nucl.Chem. 38, 641 (1976).
- 3) TSE-LOK HO
Chem.Rev. 75, 1 (1975).
- 4) R.G.PEARSON
Chem. in Britain,3, 103 (1967).
- 5) J.CHATT
J.Inorg.Nucl.Chem. 8, 515 (1958).
- 6) G.SCHWARZENBACH
Pure and Applied Chemistry, 24, 307 (1970).
- 7) G.SCHWARZENBACH u. M.SCHELLENBERG
Helv.Chim.Acta, 48, 28 (1965).
- 8) G.SCHWARZENBACH u. M.WIDMER
Helv.Chim.Acta, 46, 2613 (1963).
- 9) I.M.KOLTHOFF u. D.R.MOLTZAN
Chem.Rev., 17, 293 (1935).
- 10) A.J.KRESGE, M.DUBECK u. H.C.BROWN
J.Org.Chem., 32, 745 (1967).
- 11) B.LOIR
Ann. 87, 369 (1853).
- 12) K.J.GOLDWATER
Scientific American, 222, Nr. 5, S. 5 (1971).
- 13) L.DARMSTAEDTER
Handbuch zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik,
S.70, 2. Auflage, K.Müller-Verlag, Berlin (1908).

- 14) H.BÖHME u. K.HARTKE
Deutsches Arzneibuch, S. 1279 ff, 7. Ausgabe 1968, Kommentar,
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1973.
- 15) W.FORTH, D.HENSCHLER u. W.RUMMEL
Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie, S. 239,
Bibliographisches Institut, Mannheim, Wien, Zürich 1975.
- 16) H.v.STEINWEBER u. A.SCHULZE
Ann.Phys., 87, 769 (1928).
- 17) Metal Bulletin Ltd., Metal Bulletin Handbook 1969, S. 128,
2nd ed., London 1969.
- 18) P.WAHLBERG, E.RARPANEN, K.HENRIKSSON u. D.NYMAN
Acta med.scand., 189, 235 (1971).
- 19) A.E.STOCK
Biochem.Z., 304, 73 (1940)
Biochem.Z., 316, 108 (1944)
Z.angew.Chem., 47, 801 (1934).
- 20) S.MOESCHLIN
Klinik und Therapie der Vergiftungen, S. 72, 5. Auflage,
Georg Thieme Verlag, 1972.
- 21) F.N.KUDSK
Acta Pharm.Toxicol., 23, 250 (1965).
- 22) L.LANDNER
Nature, 230, 453 (1971).
- 23) MAC Committee
Arch.Environ.Health, 19, 891 (1969).
- 24) T.W.CLARKSON
Ann.Rev.Pharmacology, 12, 375 (1972).
- 25) E.J.CAFRUNY
Pharmacol.Rev., 20, 89 (1968).
- 26) T.NORSETH, T.W.CLARKSON
Arch.Environ.Health, 21, 717 (1970).

- 27) E.J.CAFRNY u. A.FARAH
J.Pharmacol.Exp.Ther., 117, 101 (1955).
- 28) P.PULIDO, J.R.H.KAGI, B.L.VALLEE
Biochemistry, 5, 1768 (1966).
- 29) H.ROSKAM, J.HENSGHEM, C.RENARD u. L.SVALUE
Schweiz.med.Wschr., S. 932 (1948).
- 30) A.J.CARTY u. N.J.TAYLOR
J.Chem.Soc.,Chem.Comm., 1976, 214.
- 31) W.GANZENMÜLLER
Beiträge zur Geschichte der Technologie und der Alchemie,
Verlag Chemie, S. 306-309, Weinheim/Bergstraße 1956.
- 32) R.G.PEARSON
J.Amer.Chem.Soc., 85, 3533 (1963).
- 33) N.J.TAYLOR, Y.S.WONG, P.C.CHIEH u. A.J.CARTY
J.Chem.Soc.,Dalton Trans., 1975, 438.
- 34) Y.S.WONG, N.J.TAYLOR, P.C.CHIEH u. A.J.CARTY
J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1974, 625.
- 35) B.BIRGERSON, T.DRAKENBERG u. G.A.NEVILLE
Acta chem.scand., 27, 3953 (1973).
- 36) D.F.S.NATUSCH u. C.J.PORTER
J.Chem.Soc. (A), 1971, 2527 .
- 37) D.L.KEPERT, D.TAYLOR u. A.H.WHITE
J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1973, 1658
- 38) I.P.LORENZ, E.LINDNER u. W.REUTHER
Chem.Ber.,110, 1119 (1977) und dort zit. Lit.
- 39) C.C.PRICE u. S.OAE
Sulfur Bonding, S. 8 ff., Ronald Press, New York, 1962.
- 40) F.A.COTTON u. G.WILKINSON
Anorganische Chemie, 2. Aufl., S. 571,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1968

- 41) M.J.TAYLOR
Metal-to-Metal Bonded States, S. 17,
Academic Press, London, 1975.
- 42) L.G.HEPLER u. G.OLOFSSON
Chem.Rev., 75, 585 (1975).
- 43) H.L.ROBERTS
Adv.Inorg.Chem.Radiochem., 11, 309 (1968).
- 44) C.E.COFFEY, J.LEWIS u. R.S.NYHOLM
J.Chem.Soc., 1964, 1741.
- 45) J.D.DUNITZ u. L.E.ORGEL
Adv.Inorg.Chem.Radiochem., 2, 1 (1960).
- 46) C.K.JOERGENSEN
Adv.Chem.Phys., 8, 52 (1965).
- 47) E.NEWBERRY
Trans.Electrochem.Soc., 69, 611 (1936).
- 48) D.GRDENIC, M.SIKIRICA u. VICKOVIC
Acta Cryst., B 31, 2174 (1975).
- 49) H.STAMMREICH u. T.T.SANS
J.Molec.Structure, 1, 55 (1968).
- 50) G.JOHANNSON
Acta Chem. Scand., 20, 553 (1966).
- 51) E.DORM
Acta Chem.Scand., 25, 1655 (1971).
- 52) G.BECK, Universität Erlangen-Nürnberg.
unveröffentlichte Ergebnisse.
- 53) E.DORM
J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1971, 966.
- 54) A.ROGSTAD
Acta Chem.Scand., 27, 57 (1973).

- 55) E.DORM
Acta Chem.Scand., 21, 2834 (1967).
- 56) M.J.WARE
in Essays in Structural Chemistry, S. 404,
(Herausg.: D.A.Long, A.J.Downs u. L.A.K.Staveley)
Macmillan, London 1971.
- 57) E.DORM
Acta Chem.Scand., 23, 1607 (1969).
- 58) B.KAMENAR u. B.KAITNER
Acta Cryst., B 29, 1666 (1973).
- 59) G.THIELE, R.BAUER u. D.MESSER
Naturwissenschaften, 61, 215 (1974).
- 60) N.R.DAVIDSON u. L.E.SUTTON
J.Chem.Soc., 1942, 565.
- 61) M.SIKIRICA u. D.GRDENIC
Acta Cryst., B 30, 144 (1974).
- 62) H.PUFF, G.LORBACHER u. R.SKRAUBS
Z.Kristallogr., 122, 156 (1965).
- 63) B.LINDH
Acta Chem.Scand., 21, 2743 (1967).
- 64) Loc. cit. 41, S. 30.
- 65) T.YAMANE u. N.DAVIDSON
J.Amer.Chem.Soc., 82, 2123 (1960).
- 66) K.BRODERSEN, L.KUNKEL
Chem.Ber., 91, 2698 (1958).
- 67) D.BREITINGER, K.BRODERSEN, J.LIMMER
Chem.Ber., 103, 2388 (1970).
- 68) R.DÖLLING
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
- 69) H.MENNE
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1975.

- 70) J.LIMMER, N.HACKE u. K.BRODERSEN
Chem.Ber. 106, 2185 (1973).
- 71) K.BRODERSEN, N.HACKE u. G.LIEHR
Z.anorg.allg.Chemie 409, 1 (1974).
- 72) K.BRODERSEN u. N.HACKE
Chem.Ber. 107, 3260 (1974).
- 73) K.BRODERSEN, R.EDER u. H.MENNE
Chem.Ber. 109, 2762 (1976).
- 74) D.L.KEPERT u. D.TAYLOR
Austral.J.Chem. 27, 1199 (1974) und dort zit. frühere Lit.
- 75) K.BRODERSEN u. R.EDER
Chem.Ber., im Druck.
- 76) R.A.POTTS u. A.L.ALLRED
Inorg.Chem. 5, 1066 (1966).
- 77) D.L.KEPERT, D.TAYLOR u. A.H.WHITE
J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1973, 392.
- 78) R.ROSEN u. E.E.REID
J.Amer.Chem.Soc. 44, 635 (1922).
- 79) F.C.PHILLIPS
Z.anorg.Ch. 6, 229 (1894).
- 80) K.L.AURIVILLIUS
Acta chem.Scand. 4, 1413 (1950).
- 81) R.P.J.COONEY u. J.R.HALL
Austral.J.Chem. 22, 331 (1969).
- 82) P.DAWSON
Spectrochim.Acta, 28A, 2305 (1972).
- 83) M.D.TABAK u. G.G.ROBERTS
J.Appl.Phys. 39, 4873 (1968).
- 84) H.D.RICCIUS u. K.J.SIEMSEN
J.Chem.Phys. 52, 4090 (1970).
- 85) D.C.BRADLEY u. N.R.KUNCHUR
J.Chem.Phys. 40, 2258 (1964).

- 86) N.R. KUNCHUR
Nature 204, 468 (1964).
- 87) R.S.McEWEN u. G.A.SIM
J.Chem.Soc. 1967, 271.
- 88) W.R.COSTELLO, A.T.McPHAIL u. G.A.SIM
J.Chem.Soc. 1966, 1190.
- 89) C.A.McAULIFFE u. S.G.MURRAY
Inorg.Chim.Acta Rev. 6, 103 (1972).
- 90) P.D.BROTHERTEN, P.C.HEALY, C.L.RALSTON u. A.H.WHITE
J.Chem.Soc.Dalton 1973, 334.
- 91) A.J.KRESGE, M.DUBECK u.H.C.BROWN
J.Org.Chem. 32, 745 (1967).
- 92) O.DANN u. M.KOKORUDZ, Ber. 91, 172 (1958).
Chem.Ber. 91, 172 (1958).
- 93) W.STEINKOPF u. M.BAUERMEISTER
Ann. 403, 50 (1914).
- 94) W.STEINKOPF, R.RÜSLER u. L.SETZER
Ann. 552, 35 (1936).
- 95) W.F.FARAGHER, J.C.MORELL u. S.COMAY
J.Amer.Chem.Soc. 51, 2774 (1929).
- 96) D.SMILES
J.Chem.Soc. 77, 163 (1900).
- 97) D.T.McALLAN, T.V.CULLUM, R.A.DEAN u. F.A.FIDLER
J.Amer.Chem.Soc. 73, 3627 (1951).
- 98) E.LIPPERT u. H.PRIGGE
Ber.Bunsenges.physik.Chem. 67, 554 (1963).
- 99) E.LIPPERT u. H.PRIGGE
Liebigs Ann.Chem. 659, 81 (1962).
- 100) E.LIPPERT u. H.PRIGGE
Ber.Bunsenges.physik.Chem. 67, 415 (1963).
- 101) H.S.GUTOWSKY, R.L.RITEDGE, M.TAMRES u. S.SEARLES
J.Amer.Chem.Soc. 76, 4242 (1954).

- 102) S.SEARLES, M.TAMRES u. E.R.LIPPINCOTT
J.Amer.Chem.Soc. 75, 2775 (1953).
- 103) R.E.DAVIS
J.Org.Chem. 23, 1380 (1958).
- 104) H.J.WORTH u. H.M.HAENDLER
J.Amer.Chem.Soc. 64, 1332 (1942).
- 105) H.J.BACKER u. K.J.KENNIG
Rec.Trav.Chim. 52, 499 (1933).
- 106) G.SEITZ u. W.-D.MIKULLA
Liebigs Ann.Chem. 1974, 1328.
- 107) E.BUCHTA u. W.MERK
Liebigs Ann.Chem. 716, 106 (1968).
- 108) D.W.SCOTT, H.L.FINKE, W.N.HUBARD, J.P.McCULLOUGH, C.KATZ,
M.E.GROSS, J.F.MESSERLY, R.E.PENNINGTON u. G.WADDINGTON
J.Amer.Chem.Soc. 75, 2795 (1953).
- 109) C.C.PRICE, M.HORI, T.PARASARAN u. M.POLK
J.Amer.Chem.Soc. 85, 2278 (1963) u. dort zit. Lit.
- 110) G.SULD and C.C.PRICE
J.Amer.Chem.Soc. 83, 1770 (1961).
- 111) L.BRANDSMA u. J.F.ARENS
Rec.Trav.Chim. 81, 33 (1962)
Rec.Trav.Chim. 81, 311 (1962)
Rec.Trav.Chim. 81, 511 (1962).
- 112) S.OAE, W.TAGAKI u. A.OHNO
Tetrahedron 20, 437 (1964).
- 113) D.WELTI u. D.WHITTAKER
J.Chem.Soc. 1962, 4372.
- 114) H.P.KOCH
J.Chem.Soc. 1949, 387.
- 115) L.E.SUTTON
Interatomic Distances, Special Publication No. 11,
The Chemical Society, London (1958).

- 116) S.WINSTEIN u. E.GRUNWALD
J.Amer.Chem.Soc. 70, 828 (1948).
- 117) A.L.ALLRED
J.Inorg.Nucl.Chem. 17, 215 (1961).
- 118) R.E.BANKS u. R.N.HAZELDINE
Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 3, 423 (1963).
- 119) Mitteilung von Dr. LOEWE, Farbwerke Hoechst, Pharma Synthese.
- 120) C.G.KRESPAN
U.S.P. 2.931.803 vom 5. April 1960.
- 121) P.J.HENDRA u. P.D.POWELL
J.Chem.Soc. 1960, 5105.
- 122) G.W.A.FOWLES, R.A.HOODLES u. R.A.WALTON
J.Chem.Soc. 1963, 5873.
- 123) K.K.CHEUNG, R.S.McEWEN u. G.A.SIM
Nature, 205, 383 (1965).
- 124) J.H.D.ELAND
Photoelectron Spectroscopy, S.208, Butterworth, London 1974.
- 125) R.E.MARSH
Acta Crystallogr. 8, 91 (1955).
- 126) M.J.HITCH u. S.D.ROSS
Spectrochim.Acta, 25A, 1041 (1969).
- 127) J.A.W.DALZIEL, M.J.HITCH u. S.D.ROSS
Spectrochim.Acta, 25A, 1055 (1969).
- 128) M.J.HITCH u. S.D.ROSS
Spectrochim.Acta, 25A, 1047 (1969).
- 129) J.E.FLEMING u. H.LYNTON
Canad.J.Chem. 45, 353 (1967).
- 130) D.T.GIBSON
J.Chem.Soc. 1929, 12.
- 131) J.W.RALLS u. B.RIEGEL
J.Amer.Chem.Soc. 76, 4479 (1952).

- 132) L.F.FIESER
J.Amer.Chem.Soc. 76, 1945 (1952).
- 133) O.C.DERMER
Chem.Rev. 14, 409 (1934).
- 134) W.HEWERTSON u. H.R.WATSON
J.Chem.Soc. 1962, 1490.
- 135) S.MIDOLINI u. F.CECCONI
J.Chem.Soc. Dalton 1973, 681.
- 136) J.ELLERMANN u. H.SCHÜSSNER
Angew.Chem. 86, 646 (1974) u. dort zit.Lit.
- 137) J.ELLERMANN u. K.DORN
Chem.Ber. 99, 653 (1966).
- 138) J.ELLERMANN u. K.DORN
Chem.Ber. 100, 1230 (1967).
- 139) J.ELLERMANN, H.SCHÜSSNER, A.HAAG u. H.SCHÜDEL
J.Organomet.Chem. 65, 33 (1974).
- 140) P.DAPPORTO, S.MIDOLLINI, A.ORLANDINI u. L.SACCONI
Inorg.Chem. 15, 2768 (1976).
- 141) J.ELLERMANN, H.GÄBELEIN u. W.ULLER
Z.Anorg.Allg.Chem. 416, 117 (1975) u. dort zit.Lit.
- 142) D.C.GOODALL
J.Chem.Soc. (A) 1967, 1387.
- 143) K.BRODERSEN, N.HACKE u. G.LIEHR
Z.Anorg.Allg.Chem. 414, 1 (1975).
- 144) D.L.KEPERT, D.TAYLOR u. A.H.WHITE
J.Chem.Soc.Dalton 1973, 392, 893, 1658; 1975, 490.
- 145) S.D.ROSS
Spectrochim.Acta 18, 225 (1962).
- 146) loc. cit. 124, S. 204.
- 147) H.BOCK u. G.WAGNER
Angew.Chem. 84, 119 (1972).

- 148) B.J.LINDBERG
Int.J.Sulfur Chem. C, 7, 33 (1972).
- 149) G.JEMINET u. A.KERGOMARD
Bull.Soc.chim.France, 1967, 3233.
- 150) G.GEISELER u. L.RATZ
Z.Naturforsch. 21a, 1899 (1966).
- 151) R.G.SNYDER u. H.J.SCHACHTSCHNEIDER
Spectrochim.Acta 21, 169 (1965).
- 152) C.R.QUADE u. C.C.LIN
J.Chem.Phys. 38, 540 (1963).
- 153) G.HERZBERG
Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules,
10th ed., S. 315, Van Nostrand, New York, 1952.
- 154) S.D.ROSS
Inorganic Infrared and Raman Spectra, S. 155,
McGraw-Hill Book Company, Maidenhead, England (1972).
- 155) Loc.cit. 154) S. 157.
- 156) H.H.JAFFÉ u. M.ORCHIN
Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, S. 474,
John Wiley, New York, 2nd ed., 1964.
- 157) E.A.FEHNEL u. M.CARMACK
J.Amer.Chem.Soc. 71, 84, 2889 (1949).
- 158) K.SIEGBAHN et al
Nova Acta Reg.Soc.Sci.Uppsal. Ser IV, 20, 1967.
- 159) E.NEWBERRY
Trans.Electrochem.Soc. 69, 611 (1936).
- 160) F.SWARTS
Bull.Soc.Chim.Belg. 48, 176 (1939).
- 161) N.R.DAVIDSON u. L.E.SUTTON
J.Chem.Soc. 1942, 565.

- 162) A.W.WILLIAMSON
J.Chem.Soc. 4, 229 (1952).
- 163) H.KRAUCH u. W.KUNZ
Reaktionen der organischen Chemie, 4. Auflage, S. 641,
A.Hüthig Verlag, Heidelberg, 1969.
- 164) K.BRODERSEN, G.LIEHR u. W.RÜLZ
Z.anorg.allg.Chem. 428, 166 (1977).
- 165) K.BRODERSEN, G.LIEHR u. W.RÜLZ
Chem.Ber. 108, 3243 (1975).
- 166) K.BRODERSEN u. W.RÜLZ
Chem.Ber. 110, 1042 (1977).
- 167) K.BRODERSEN, W.RÜLZ, G.JORDAN, R.GERBETH u. J.ELLERMANN
Chem.Ber. im Druck.
- 168) G.MÜLLER
Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 10. Aufl., S. 143,
S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1968.
- 169) B.WURTZSCHMITT
Chem.-Ztg. 74, 27 (1950).
- 170) F.VÜGTLE
Chem.-Ztg. 94, 313 (1970).
- 171) F.VÜGTLE
Chem.-Ztg. 96, 396 (1972).
- 172) J.v.BRAUN u. A.TRUMPLER
Ber.dtsch.Chem.Ges. 43, 545 (1910).
- 173) W.E.PARHAM u. L.D.HUERST
J.Amer.Chem.Soc. 84, 8331 (1962).
- 174) G.JORDAN
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1977.
- 175) N.W.CUSA u. H.McCOMBIE
J.Chem.Soc. 1937, 767.
- 176) W.D.OLLIS, J.F.STODDART u. M.NÓGRÁDI
Angew.Chem. 87, 168 (1975).
Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 14, 168 (1975).

- 177) G.W.STACY, F.W.VILLAESCUSA u. T.E.WOLLNER
J.Org.Chem. 30, 4074 (1965).
- 178) G.M.BENNET u. A.L.HOCK
J.Chem.Soc. 1927, 2496.
- 179) D.T.GIBSON
J.Chem.Soc. 1930, 12.
- 180) H.BAUMANN
Org.Synth., Coll.Vol. 2, 610 (1943).
- 181) C.BASKERVILLE
J.Amer.Chem.Soc. 25, 799 (1903).
- 182) R.L.LIVINGSTON u. G.VAUGHAN
J.Amer.Chem.Soc. 78, 4866 (1956).

L e b e n s l a u f

Wolfgang Rölz,

geboren am 24. Juni 1947 in 8351 Schönberg, Niederbayern

als Sohn des Reg.-Amtmann Franz Karl Rölz

und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Enzmann.

Seit dem 15. Oktober 1975 verheiratet mit Margret Rölz, geb. Angenendt

Schulbildung und Studium:

1952 - 1957 Volksschule in Nürnberg

1957 - 1966 Kaiser-Heinrich-Gymnasium in Bamberg

19. Juli 1966 Reifezeugnis dieser Schule

Vom 1. Oktober 1966 bis 30. September 1968 Wehrdienst

Reserveoffizierslaufbahn, befördert zum Leutnant d.R.

Seit dem Wintersemester 1968/69 Studium der Chemie an der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Diplomchemiker-Vorexamen am 28. Mai 1971

Diplomchemiker-Hauptexamen am 1. März 1974

Diplomarbeit vom Oktober 1974 bis Februar 1975

Thema: "Zur Darstellung von Quecksilber(I)-
Schwefel-Verbindungen"

Seit 1. Oktober 1974 als studentische bzw. wissenschaftliche Hilfskraft,

seit 1. September 1975 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaft-

lichen Assistenten am Institut für Anorganische Chemie I der Universi-
tät Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
